

J. KÖNIG

UNTERSUCHUNG

LANDWIRTSCHAFTLICH UND GEWERBLICH WICHTIGER STOFFE



DRITTE NEUBEARBEITETE AUFLAGE



32.—

Die Untersuchung

landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.

Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.

Praktisches Handbuch

von

Dr. J. König,
Geh. Reg.-Rat, o. Prof. an der Kgl. Universität und Vorsteher der landwirtschaftlichen Versuchs-Station in Münster i. W.

Dritte, neubearbeitete Auflage.



Mit 352 Textabbildungen und einer farbigen Tafel.

BERLIN.
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY.
Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
SW., Hedemannstrasse 10.
1906.

Vorrede zur dritten Auflage.

Der Inhalt der dritten Auflage hält sich innerhalb der vorgesteckten Grenzen, nämlich eines Handbuches für die Untersuchung der für die einheimische Landwirtschaft wichtigen Stoffe, also einerseits der für sie besonders notwendigen Hilfsstoffe, andererseits der von ihr verarbeiteten Rohstoffe. In letzter Hinsicht ist das Handbuch um zwei kleine Abschnitte, nämlich „Rohstoffe und Erzeugnisse der Stärkefabrikation" sowie „Obsterzeugnisse", vermehrt worden. Wenn trotz dieser Beschränkung in der Behandlung des Stoffes das Buch doch wieder eine wesentliche Erweiterung erfahren hat, so hat das seinen Grund in der fleißigen Bearbeitung des Gebietes, welche eine wesentliche Vervollkommnung der Untersuchungsverfahren, insonderheit z. B. für die mikroskopische Untersuchung der Futtermittel zur Folge gehabt hat und eine eingehende Berücksichtigung verdiente. Dabei haben die bisher beschlossenen Vereinbarungen des „Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche", die der deutschen Nahrungsmittelchemiker und sonstiger Verbände, ferner auch die zolltechnischen Vorschriften für die Untersuchung gewerblich wichtiger Stoffe Aufnahme finden müssen, um dem Buche die Eigenschaft eines praktischen Handbuches für die Laboratorien der Agrikultur- und angewandten Chemie zu wahren. Wie früher, so bin ich auch jetzt durch meine Mitarbeiter tatkräftigst unterstützt worden. Der Privatdozent Dr. E. Haselhoff, jetzt Vorsteher der landw. Versuchsstation in Marburg, bearbeitete die Abschnitte Boden, Gesteine, Stallmist und künstliche Düngemittel, die Beamten der hiesigen Versuchsstation: Privatdozent Dr. A. Bömer die Abschnitte Milch, Milcherzeugnisse, Fette, Bienenwachs und Schmieröle, der Bakteriologe Dr. A. Spieckermann die Abschnitte Pilze der Futtermittel, Hefe, sowie die mikroskopische und biologische Untersuchung von Trink- und Schmutzwasser, während Oberassistent Dr. E. Hasen-

bäumer die Bearbeitung des alphabetischen Inhaltsverzeichnisses übernahm. Ihnen allen und auch den Fachgenossen, die mir neue Beiträge geliefert oder mich auf Mängel und Fehler der früheren Auflage aufmerksam gemacht haben, spreche ich an dieser Stelle aufrichtigen Dank aus. Trotz dieser wesentlichen Unterstützung war es dem Verfasser wegen sonstiger vielfachen Aufgaben nicht möglich, die schon lange vergriffene 2. Auflage früher als jetzt durch die neue zu ersetzen. Mögen aber Inhalt und Ausstattung der neuen Auflage die Freunde des Buches mit der Verzögerung versöhnen.

Münster i. W., im Januar 1906.

Der Verfasser.

Inhalt.



Untersuchung von Boden.

Unter „Boden“ im weiteren Sinne versteht man die oberste lockere Schicht der Erdrinde, soweit dieselbe als Standort und Nährquelle für Pflanzen irgend welcher Art zu dienen imstande ist. Die in landwirtschaftlicher Hinsicht wichtigen Bodenarten lassen sich in zwei Hauptgruppen, in Mineral- und Moorböden scheiden; erstere sind vorwiegend durch einen Gehalt an mineralischen Bestandteilen, letztere durch einen solchen an organischen Stoffen ausgezeichnet.

Beide Arten Böden sind nicht nur nach ihrer Entstehungsweise, Beschaffenheit und landwirtschaftlichen Behandlung sehr verschieden, sondern bedürfen auch behufs Ermittelung ihrer Eigenschaften für den Pflanzenanbau einer verschiedenen Untersuchungsweise, weshalb sie hier getrennt zu behandeln sind.

A. Untersuchung der Mineralböden.

Die Mineralböden lassen sich ebenfalls wieder in zwei Hauptgruppen zerlegen, nämlich in Primitiv-Böden (Ur- oder ursprüngliche Böden), d. h. solche, welche direkt aus dem anstehenden Gestein durch Verwitterung hervorgegangen sind, und Derivat- oder Schwemm- (abgeleitete oder umgelagerte) Böden, welche durch Wasser in flüssiger oder fester Form oder durch Wind von ihrer ursprünglichen Bildungsstelle fortgetragen worden sind.

Für letztere unterscheidet man je nach der Menge der vorhandenen Haupt-Konstituenten (Sand, Ton, Kalk und Humus) wieder verschiedene Klassen: 1. Tonböden, 2. Lehmböden, 3. Kalk- oder Mergelböden, 4. Sandböden (einschl. Kiesböden), 5. Schuttböden (Geröll-, Schotter-, Grand- oder Grusböden), 6. Humusböden.

M. Fesca[1]) gibt für die ersten 5 Boden-Typen der Schwemmböden folgende Unterscheidungsmerkmale:

Schwemmböden.

I. Tonböden: { zähe oder mager (sandig), kalkhaltig und mergelig (Tonmergel) oder kalkfrei, humusreich oder humusarm.

---

[1]) M. Fesca: Die agronomische Bodenuntersuchung usw. Berlin 1879. S. 90.

II. Lehmböden:	ungleich-körnig oder gleich- (und fein-) körnig, gemeiner Lehm, Löß, kalkreich und mergelig (Lehm- bezw. Lößmergel) oder kalkfrei, humusreich (z. B. Hasselboden) oder humusarm.	sandiger Lehm und lehmiger Sand, kalkreich und mergelig (Sandmergel) oder kalkfrei, humusreich oder humusarm.
III. Kalkböden:	eigentliche Kalkböden oder Mergelböden (Kalkmergel, tonhaltig).	
IV. Sandböden (einschl. Kiesböden):	Kiesböden, grober oder mittelkörniger oder feiner Sand (gleichkörnige Art: Perlsand), nährstoffreich oder nährstoffarm, kalkhaltig oder kalkfrei, humusfrei oder humusarm.	
V. Schuttböden:	Geröllböden, eigentliche Geröllböden oder lehmige Geröllböden (z. B. hercynischer Schotter).	

Bei jedem landwirtschaftlichen Kulturboden unterscheidet man zwischen **Oberkrume** (oder Ackerkrume oder weniger richtig „Obergrund") und **Untergrund**. Unter **ersterer** versteht man die oberste Bodenschicht, in welcher vorwiegend die Pflanzenwurzeln sich entwickeln, und welche, vom Pfluge umgebrochen, durch einen, sei es von verwesenden Pflanzenresten oder von tierischem Dünger herrührenden Humusgehalt ausgezeichnet ist, unter **Untergrund** dagegen die unter dieser liegenden Bodenschichten, welche sich meistens durch eine hellere Farbe von der Oberkrume unterscheiden.

Die **Bodenuntersuchung** verfolgt drei Hauptaufgaben:

1. **Ermittelung der Bodenkonstituenten** (Sand, Ton, Humus, Kalk usw.) durch die **mechanische** und durch die **chemische** Bodenuntersuchung;
2. **Ermittelung des Gehaltes an Pflanzennährstoffen** durch die **chemische** Untersuchung;
3. **Ermittelung der physikalischen Eigenschaften** durch Bestimmung der Absorptions-Koeffizienten, der wasserhaltenden Kraft, des Wärmeleitungsvermögens usw. usw.

Zu diesen Untersuchungsverfahren, welche mehr oder weniger nur rein landwirtschaftliche Nutzungszwecke verfolgen, gesellt sich noch die **geognostische** Untersuchung des Bodens, welcher die Ermittelung der petrographischen Zusammensetzung, der Beziehungen des Bodens zum Muttergestein, des Ganges der Verwitterung usw. zufällt.

Seit einiger Zeit wird angestrebt, die so gewonnenen Ergebnisse kartographisch darzustellen.

Die vorliegende Anleitung muß sich indes darauf beschränken, die ersten Untersuchungsverfahren kurz zu beschreiben; bezüglich der kartographischen Darstellung der Bodenuntersuchung sei verwiesen auf:

H. Orth, Rüdersdorf und Umgegend, auf geognotischer Grundlage agronomisch bearbeitet. Berlin 1877.

G. Berendt, Die Umgegend von Berlin, in mehreren Heften. Berlin.

M. Fesca, Die agronom. Bodenuntersuchung und Kartierung auf naturwissenschaftlicher Grundlage. Berlin 1880.

M. Fesca, Beiträge zur agronom. Bodenuntersuchung und Kartierung. Berlin 1882.

J. Hazard, Die geologisch-agronomische Kartierung als Grundlage einer allgemeinen Bonitierung des Bodens. Landw. Jahrbücher 1900, **29**, 805.

Um indes eine kurze Erläuterung solcher Darstellungen zu geben, mögen hier nach der Schrift von H. Orth 3 typische Bodenprofile (Fig. 1) wiedergegeben werden:



Fig. 1. Typische Bodenprofile.

Auf einer gleichzeitig beigefügten farbigen Flächenkarte der betreffenden Gegend sind dann die Buchstaben für die einzelnen Bodenschichten, z. B.

s = Sand ls = lehmiger Sand m = Mergel
l = Lehm sl = sandiger Lehm usw.

eingetragen, ferner Zahlen, welche die Mächtigkeit der einzelnen Schichten in Dezimetern angeben.

Auf diese Weise erhält man ein äußerst klares und übersichtliches Bild, nicht nur von der geognostischen Eigenart der Oberflächenschichten, sondern auch von der der Untergrundschichten, welche letztere für die Beurteilung eines Bodens zu landwirtschaftlichen Nutzungszwecken vielfach von nicht minder großer Bedeutung sind, als die Oberflächenschichten.

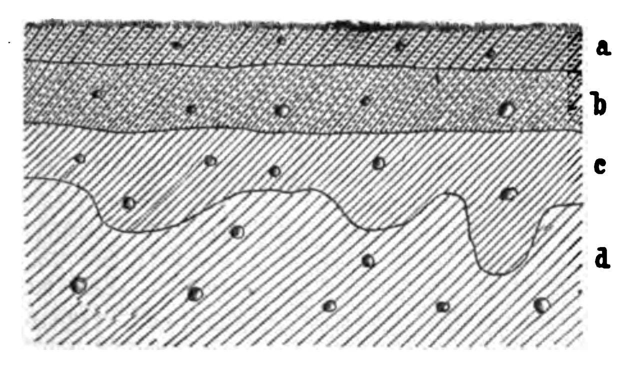


Fig. 2. Profil des oberen Diluvialmergels.
a) Humoser lehmiger Sand: Ackerkrume } Oberkrume.
b) Lehmiger Sand: Urkrume
c) Lehm und d) Mergel als Untergrund.

G. Berendt stellt wie sonst die „Oberkrume" als Verwitterungsrinde einer geognostisch bezw. petrographisch unterscheidbaren Schicht dem „Untergrund" gegenüber, als welchen er den unter dem Einfluß der Verwitterung entweder gar nicht oder weit weniger veränderten nächsten Teil dieser Gesteinsschicht bezeichnet; er zerlegt die „Oberkrume" aber noch wieder in 2 Schichten, nämlich in „Ackerkrume", welche durch künstliche Mengung und Lockerung von Menschenhand wesentlich verändert ist, und in „Ackerboden" oder „Urkrume", welche den unbearbeiteten

Teil der „Oberkrume“ darstellt. Vorstehendes Profil (Fig. 2) von dem nördlich und südlich von Berlin vielfach als bodenbildend auftretenden Geschiebemergel mag diese Unterscheidung Berendts veranschaulichen.

M. Fesca hat aber (l. c.) die Unterscheidung Berendts, als der in der Praxis gebräuchlichen Bezeichnungsweise nicht entsprechend, bekämpft. Im nachstehenden sind daher, wie es allgemein üblich ist, „Oberkrume“ und „Ackerkrume“ als gleichwertig betrachtet.

Im allgemeinen ist die Bodenuntersuchung von der Agrikulturchemie gegenüber anderen Gebieten in den letzten Jahrzehnten vernachlässigt worden; erst in neuerer Zeit hat man sich derselben wieder mehr zugewendet. Infolgedessen gewährt die Bodenuntersuchung dem Landwirt zur Zeit durchweg noch nicht den Nutzen, den er von ihr erwartet. Besonders kann die häufig gestellte Frage, in welcher Weise und wie stark ein Boden gedüngt werden muß, um die größtmöglichen Ernten zu liefern, durch die Bodenuntersuchung bis jetzt nur eine beschränkte Beantwortung finden. Inwieweit dieses zur Zeit möglich ist und welche Anhaltspunkte die Bodenuntersuchung für die Bonitierung und Beurteilung der Fruchtbarkeit des Bodens liefert, wird am Schlusse dieses Abschnittes in „Anhaltspunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Ergebnissen der Untersuchung“ besonders auseinandergesetzt werden. Hier sei nur hervorgehoben, daß, wenn die Bodenuntersuchung allgemeinen Nutzen gewähren soll, unbedingt erforderlich ist, daß sie einheitlich nach vereinbarten Verfahren ausgeführt wird. Es werden deshalb bei den nachfolgenden Ausführungen die vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche vereinbarten Verfahren in erster Linie Berücksichtigung finden.

Vorarbeiten für die Bodenuntersuchung.

1. Probenahme. Die Entnahme von Bodenproben erfolgt nach den von dem Verbande landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche getroffenen Vereinbarungen in folgender Weise[1]):

„Die Aufnahme der Bodenproben geschieht je nach der Größe der Fläche (eine möglichst gleichmäßige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung voneinander gelegenen Stellen. Die Proben werden durch senkrechten, gleichtiefen Abstich bis zur Pflugtiefe genommen, für etwaige Untersuchung des Untergrundes bis zu 60 bezw. 90 cm Tiefe. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswertes handelt, sorgfältig gemischt und von der Mischung eine geeignete Menge zur Untersuchung verwendet.“

Hierzu ist zu bemerken, daß die einzelnen Bodenproben nur dann zusammengegeben und vermischt werden dürfen, wenn sie sich nach dem äußeren Aussehen und nach der vorläufigen örtlichen Prüfung auf kohlensaures Calcium mit Salzsäure als gleich erweisen. Zeigen sich die einzelnen Proben der Fläche verschieden, so nimmt man so viel Mischproben, als Verschiedenheiten vorhanden sind. Die Proben des senkrecht abgestochenen Obergrundes oder der Obergrundproben werden für sich und die des Untergrundes oder der Untergrundproben ebenfalls für sich in einen trockenen, sauberen Kasten, bezw. in Kästen gegeben, jede für sich innigst gemischt und von dieser Mischprobe die für die Untersuchung erforderliche Menge entnommen. Statt des Spatens bedient man sich auch zweckmäßig

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1890, 38, 293.

des Schnecken- oder amerikanischen Tellerbohrers[1]) (vergl. Fig. 3), der nach jedesmaligem Einbohren auf 20 cm herausgehoben und entleert wird.

2. Behufs vollständiger Untersuchung müssen wenigstens 4 bis 5 kg des Bodens zur Verfügung stehen. Die Masse läßt man an der Luft austrocknen (d. h. im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur, zur Zeit des Winters in einem geheizten Zimmer oder in einem mäßig warmen Trockenschrank bei 30—40° stets gegen Staub usw. sorgfältig geschützt).

3. Es sind möglichst sorgfältige Vermerke zu sammeln über:

a) den geognostischen Ursprung des Bodens;

b) die Tiefe der Ackerkrume und über den Zustand des zunächst unter der Ackerkrume liegenden Untergrundes, sowie über die Beschaffenheit der tieferen Schichten, wenigstens bis zu einer Tiefe von 1—2 m (Profil oder Querdurchschnitt der Oberkrume und des Untergrundes);

c) die klimatischen Verhältnisse — nach allgemeiner Erfahrung, wenn nicht sorgfältige und langjährige Beobachtungen vorliegen — namentlich auch die Lage des Feldes über dem Meeresspiegel;

d) die Art der Bestellung und Fruchtfolge in den vorhergehenden Jahren;

e) die Art und Menge der stattgehabten Düngung;

f) die in den zunächst vorausgehenden Jahren wirklich erzielten Ernteerträge und womöglich auch über die Durchschnittserträge des betreffenden Feldes bei dem Anbau der wichtigeren Kulturpflanzen;

g) die praktische Beurteilung des Bodens, d. h. über die Art und Weise, wie derselbe von dem erfahrenen, in der Gegend ansässigen Landwirte, von seinem Standpunkte aus, hinsichtlich der Güte und Ertragsfähigkeit im allgemeinen beurteilt wird, auch darüber, ob vielleicht besondere Eigentümlichkeiten vorhanden sind;

h) den Grundwasserstand;

i) die Neigung des Bodens.



Fig. 3. Amerikanischer Tellerbohrer.

4. Die größeren Steine und Steinchen werden aus dem Boden ausgelesen oder von demselben abgesiebt, mit Wasser gut abgespült und deren mineralogische Beschaffenheit, Gewicht und ungefähre Größe (Faustgröße und darüber, Eigröße, Walnußgröße, Haselnußgröße, Erbsengröße) ermittelt.

Die mechanische Untersuchung des Bodens.

Die mechanische Bodenuntersuchung bezweckt die quantitative Ermittelung des Mengenverhältnisses der den Boden zusammensetzenden gröberen und feineren Bestandteile. Zur Feststellung derselben zerlegt man den Boden durch Siebe in verschiedene Korngrößen und trennt schließlich in der sogenannten Feinerde Sand und abschlämmbare Bestandteile durch Aufschlämmen mit Wasser.

---

[1]) Derselbe kann von der Maschinenfabrik Beermann, Berlin W., Leipzigerstr. 127, zu 16 M. bezogen werden. Gute, bei langjährigen Versuchen der Versuchs-Station Münster i. W. erprobte Erdbohrer liefert auch der Schlossermeister Böhmer in Münster i. W., Krummestr. Preis 13 Mark.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche hat für die Ausführung der mechanischen Untersuchung des Bodens sich im wesentlichen einem Vorschlage von J. Kühn angeschlossen und nachfolgende Vereinbarung getroffen:[1])

a) Die zu untersuchende Bodenprobe wird in möglichst frischem Zustande so weit zerkleinert, daß bei dem späteren Sieben auf einem 5 mm-Siebe nur Steine zurückbleiben. Sie wird dann gleichmäßig an einem vor Staub geschützten Orte ausgebreitet, bis sie lufttrocken geworden ist. Hierauf wird sie gewogen und durch ein 5 mm-Sieb getrennt. Die auf dem Siebe verbleibenden Steine (> 5 mm) werden durch aufgegebenes Wasser von anhängenden Erdteilen gereinigt und in lufttrockenem Zustande gewogen. Das Gewicht derselben wird in Prozenten des Gesamtbodens ausgedrückt.

b) Der durch das 5 mm-Sieb gefallene Boden besteht aus gröberen Gesteinstrümmern und aus der Feinerde (< 2 mm). Die ersteren werden bei Schwemmlandsböden als Kies, bei Verwitterungsböden als Grus bezeichnet und zwar:

	a) Korngröße. Durchmesser in mm:	b) Bezeichnung.[2])
	Über 5	als Steine (Grus, Kies).
	„ 5—2	„ Grand.
Feinerde	„ 2—1	„ sehr grober Sand.
Feinerde	„ 1—0,5	„ grober Sand.
Feinerde	„ 0,5—0,2	„ mittelkörniger Sand.
Feinerde	Unter 0,2	„ feiner Sand.
Feinerde	Abschlämmbare Teile (sehr feiner Sand, Mineralstaub, Ton usw.	

Die abschlämmbaren Teile sind durch das Mikroskop auf ihren Gehalt an größeren und kleineren Quarzstaubkörnchen, Glimmer, Tonteilen usw. zu untersuchen.

c) Zur Ausführung der Untersuchung werden von dem durch das 5 mm-Sieb gefallenen steinfreien Boden bei feinerdigerer Beschaffenheit desselben 50 g, bei kies- oder grusreicherem Boden 100 g verwendet und zunächst in einer Porzellanschale mit einem halben Liter Wasser unter häufigem Umrühren mittels eines Spatels so lange in gelindem Sieden erhalten, bis alle Bodenteilchen völlig zerkocht sind. Nach genügendem Erkalten gibt man die zerkochte Bodenmasse durch ein 2 mm-Sieb in einen **Kühnschen Schlämmzylinder** ursprünglicher Konstruktion (Fig. 4, S. 7) (Höhe 30 cm, lichte Weite 8,5 cm, Entfernung des 1,5 cm weiten Tubus vom Boden = 5 cm). Der auf dem Siebe zurückbleibende Rückstand wird über dem Zylinder sorgfältig mit der Spritzflasche abgespült und dann an der Luft getrocknet. Durch ein 3 mm-Sieb wird der-

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1892, **42**, 154; 1893, **43**, 335.

[2]) J. Kühn hatte folgende Vorschläge gemacht, die aber vom Verbande in obiger Weise abgeändert worden sind:

Korngröße: mm Durchmesser.	Bezeichnung.
Über 5	Steine.
„ 5—3	grober Kies oder Grus.
„ 3—2	feiner Kies oder Grus.
„ 2—1	sehr grober Sand (Grand).
„ 1—0,5	grober Sand.
„ 0,5—0,25	feiner Sand.
Unter 0,25	sehr feiner Sand.

Abschlämmbare Bestandteile (Quarzstaubkörnchen, Glimmer, Tonteilchen usw.).

selbe in groben Kies oder Grus (5—3 mm) und in feinen Kies oder Grus (3—2 mm) getrennt und jeder Teil für sich gewogen.

d) Zu der in den Zylinder gelegten, ausschließlich aus Feinerde (< 2 mm) bestehenden Masse gibt man so viel Wasser zu, daß dasselbe bis zu der 2 cm unter dem Rande des Zylinders angebrachten Marke reicht, und rührt mit einem glatten Holzstab etwa 1 Minute lang gründlich um. Dann zieht man den Rührstab schnell heraus und läßt das von ihm abfließende Wasser in den Zylinder tropfen. Diesen läßt man 10 Minuten lang ruhig stehen, zieht dann den Stopfen aus dem Tubus und läßt das trübe Wasser ablaufen, wobei man eine Probe in einem Reagenzglase auffängt. Letzteres wiederholt man bei jedem folgenden Aufschlämmen und vereinigt die gleichgroßen Proben in einem Becherglase. Nach Beendigung des Schlämmens wird der Inhalt des letzteren abfiltriert, die auf dem Filter bleibende Masse innig gemischt und zur mikroskopischen Untersuchung verwendet.

Nach jedem Abschlämmen schließt man den Tubus wieder, wobei man stets sorgfältig darauf achtet, daß der Stopfen genau mit der inneren Wand des Zylinders abschneidet. Dann füllt man bis zur Marke, rührt um und läßt auch bei jedem folgenden Abschlämmen 10 Minuten lang ruhig stehen, um dann ablaufen zu lassen, wieder aufzufüllen und so lange damit fortzufahren, bis nach 10 Minuten langem Stehen über dem Tubus keine schwebenden Bodenteilchen mehr wahrzunehmen sind.



Fig. 4. Kühnscher Schlämmzylinder.

e) Der im Schlämmzylinder zurückbleibende Sand wird mit Hilfe der Spritzflasche in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Damit der Sand die Luftfeuchtigkeit wieder anzieht, läßt man die Schale etwa 24 Stunden an einem vor Staub geschützten Orte stehen und wägt dann zunächst den gesamten Sand. Hierauf siebt man erst durch das 1 mm-Sieb, dann durch das 0,5 mm-Sieb und das 0,25 mm-Sieb, um so das Gewicht des sehr groben Sandes oder Grandes (2—1 mm), des groben Sandes (1—0,5), des feinen Sandes (0,5—0,25) und des sehr feinen Sandes (< 0,25) zu erhalten. Es sind hierbei ausschließlich Rundlochsiebe zu verwenden. Eine bei dem Vergleiche mit dem Gesamtgewicht des Sandes durch Verstäuben beim Sieben sich ergebende Differenz ist dem „sehr feinen Sande“ zuzurechnen. Die gefundenen Gewichtsmengen von Kies oder Grus und Sand sind in Prozenten des steinfreien lufttrockenen Bodens auszudrücken. Die Menge der abschlämmbaren Teile ergibt sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des zur Untersuchung verwendeten steinfreien lufttrocknen Bodens (50 oder 100 g) und dem Gewicht von Kies oder Grus und Sand. — Dem Ergebnis der Schlämmanalyse ist immer das Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung hinzuzufügen. Findet eine eingehendere Feststellung der mineralogischen Beschaffenheit der Feinerde nicht statt, so ist doch stets schätzungsweise anzugeben, in welchem Verhältnis größere Quarzstaubkörnchen im Vergleich zu den feineren Gemengteilen in den abschlämmbaren Teilen der untersuchten Bodenprobe vorhanden sind.

Neben dem Kühnschen Schlämmzylinder wird auch der **Wagnersche Schlämmzylinder** (Fig. 5, S. 8), welcher eine Modifikation des Kühnschen Schlämmzylinders ist, empfohlen. Derselbe besteht aus einem Glaszylinder von 8 cm Weite und 30 cm Höhe, welcher mit einer Messingklappe verschlossen ist. Durch diese Messingklappe führt ein Heberrohr von Messing und ein Anblasrohr.

Bei dem Gebrauche werden 50 g Feinerde (vergl. S. 6) in den Zylinder gebracht, der Zylinder bis zur Marke mit Wasser gefüllt, eingeschüttelt und 30 Minuten stehen gelassen. Hierauf wird der Messingdeckel mit Heber und Anblasrohr aufgesetzt, das Heberrohr bis oben auf den Absatz eingetaucht, durch Anblasen gefüllt und die über dem Nieder-

schlag stehende Flüssigkeit abfließen gelassen. Das Füllen des Apparates mit Wasser, Durchschütteln und Abfließenlassen wird so oft wiederholt, bis die ablaufende Flüssigkeit fast klar erscheint. Der im Zylinder verbleibende Rückstand (Staubsand) wird in eine Porzellanschale gespült, getrocknet und gewogen.

Neben diesen beiden Schlämmapparaten gibt es noch eine große Reihe anderer, welche entweder, wie der Kühnsche und Wagnersche Apparat, auf dem Grundsatze beruhen, die gröberen Teile von den feineren durch ihre verschiedeue Fallgeschwindigkeit im ruhenden Wasser zu trennen (Sedimentier- und Dekantierapparate) oder die Trennung durch einen aufsteigenden Wasserstrom zu bewirken (Spül- oder Schlämmapparate). Zu den Apparaten ersterer Art gehören außer den genannten: die Schlämmflasche von v. Benningsen, der Sedimentier- oder Schlämmzylinder von Knop, der Apparat von Appiani[1]) und derjenige von Fadejeff bezw. William.[2]) Zu der Gruppe der Spülapparate gehören die Apparate von Nöbel, Fr. Schulze, Schöne und Hilgard.


Fig. 5. Wagnerscher Schlämmzylinder.

Außer dem Kühnschen und Wagnerschen Apparat ist in Deutschland wohl nur noch der Schönesche Schlämmapparat vorwiegend in Gebrauch, und soll daher dieser auch hier nur noch eingehender beschrieben werden. Bezüglich der übrigen Schlämmapparate verweise ich auf F. Wahnschaffes Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung, Berlin 1903, 2. Auflage, bezw. auf die sonst angegebene Literatur.

Der **Schönesche Schlämmapparat** wird zweckmäßig in folgender Weise zusammengestellt:

1. Aus einem möglichst flachen, 30—40 l fassenden Wasserkasten A (Fig. 6, S. 9), der in einer Höhe von etwa 2—3 m über dem Schlämmapparat angebracht sein muß;

2. aus einem Tisch B von $^1/_2$ m Höhe, mit 2 Öffnungen zur Aufnahme für die beiden Schlämmtrichter;

3. aus einem 6—8 l fassenden starkwandigen Standglase C;

4. aus dem eigentlichen Schlämmapparate mit den beiden Schlämmtrichtern E und D, dem Piëzometer F und der Verbindungsröhre G. Die beiden Trichter E und D sind konisch geformte Glasgefäße, deren unterer Teil halbkreisförmig gebogen in aufwärts geführte Röhren a_1 und a sich fortsetzt. Das Schnabelrohr des kleinen Trichters wird mit dem Wasserkasten durch einen Kautschukschlauch verbunden, indem ein Glasrohr b eingeschaltet wird. Die Verbindung der beiden Trichter wird hergestellt durch eine halbkreisförmig gebogene Glasröhre, welche auf der einen Seite einen in den Hals des kleinen Trichters passenden Pfropfen, auf der anderen Seite einen kurzen Kautschukschlauch zur Verbindung mit Trichter E trägt. Kurz unter dem Hals des großen Trichters befindet sich der vollkommen zylindrische Teil f e, der eigentliche Schlämmraum. Derselbe ist 10 cm lang und möglichst genau 5 cm im Durchmesser.

In den Hals des Schlämmtrichters E ist mittels eines Korkes die Piëzometerröhre F eingeschoben. Letztere ist eine etwa 1 m lange Barometerröhre, welche an ihrem unteren Ende bei d und g zweimal knieförmig unter einem Winkel von 40—45° gebogen ist. Die

[1]) Wollny: Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1894, **17**, 291.
[2]) Ebenda 1895, **18**, 225.

Biegung muß kurz sein, 'ohne daß das Innere der Röhre verengt ist. Die lichte Weite der Röhre soll möglichst genau 3 mm betragen. Bei g befindet sich als Ausflußöffnung eine kreisrunde Öffnung von 1,5 mm Durchmesser so angebracht, dass der Ausflußstrahl schräg nach unten gerichtet ist.

Der Schenkel g F, etwa 1 m lang, dient zum Messen des Druckes, unter dem das Wasser bei g ausfließt, und ist mit einer Skala versehen, deren Nullpunkt am Boden der Röhre liegt. Die Piëzometerröhre ist auf den ersten 10 cm in mm, von 10—50 in $^1/_2$ cm und darüber in ganze cm eingeteilt.

Vor der Benutzung des Apparates muß man ermitteln, in welcher Beziehung die Geschwindigkeit des Wassers in dem Schlämmraume f—e zu der entsprechenden Höhe der

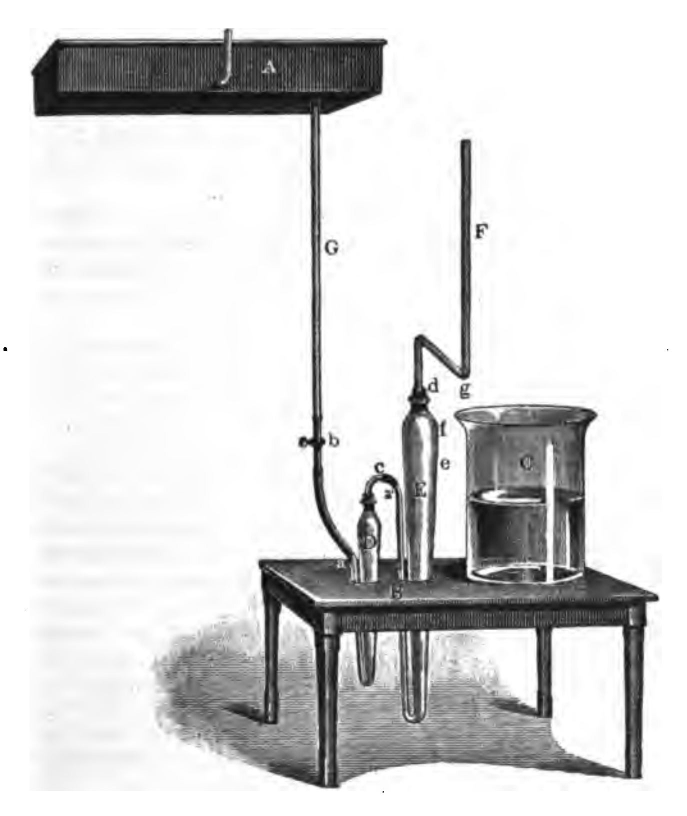


Fig. 6. Schönescher Schlämmapparat.

Wassersäule im Piëzometer steht. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Wassers in f—e ermittelt man zuerst den Rauminhalt des zylindrischen Teiles, indem man den Trichter bis e mit Wasser füllt, diese Stelle genau durch eine Marke festlegt und nun eine bestimmte Menge Wasser, etwa 50 ccm, hinzulaufen läßt. Durch Messen der 50 ccm-Wassersäule mit einem Maßstabe von der eingezeichneten Marke bis zum Niveau der Flüssigkeit erfährt man die Höhe derselben. Durch Division des Rauminhaltes, also 50 ccm, durch die Höhe erfährt man den Querschnitt des Schlämmraumes.

Zur Bestimmung der Schlämmgeschwindigkeit, also des Auftriebes, den jedes Wasserteilchen für eine Sekunde im Schlämmraum erfährt, setzt man den Apparat zusammen, öffnet bei b den Hahn so weit, daß aus der Öffnung g das Wasser nur in schnell aufeinander folgenden Tropfen ausfließt, und läßt nun, nachdem alle Luftblasen aus dem Apparat ent-

fernt sind, das austropfende Wasser in einen untergestellten Meßkolben ausfließen. Aus der Zeit t, welche erforderlich ist, bis sich das Meßgefäß füllt, und dem Querschnitt Q des Schlämmraumes wird die Stromgeschwindigkeit c = mm für eine Sekunde nach folgender Formel berechnet:

$$c = \frac{\frac{m}{t}}{Q}$$

d. h. man dividiert die ausgeflossene Wassermenge m in ccm durch die verbrauchte Zeit t in Sekunden und dividiert diesen Quotienten durch Q, den Querschnitt des Schlämmraumes, in qmm.

Da man bei Schlämmversuchen eine ganz bestimmte Schlämmgeschwindigkeit zu haben wünscht, so berechnet man aus 2 Versuchen bei verschieden starker Ausflußmenge die Geschwindigkeit und sieht nun, welche sich der gewünschten Geschwindigkeit nähert. Durch weitere Ermittelungen erfährt man aus 3—4 Versuchen die bei den Schlämmversuchen anzuwendende Geschwindigkeit.

Da man bei Schlämmanalysen meist zwei oder drei Geschwindigkeiten anzuwenden wünscht, so hat man den Versuch bei den entsprechenden größeren Druckhöhen zu wiederholen.

Hat man durch Versuche die gewünschte Schlämmgeschwindigkeit gefunden, so liest man den Wasserstand am Piëzometer ab, verzeichnet die Höhe desselben, auf welche später beim eigentlichen Schlämmversuch wieder einzustellen ist.

Da geringe Unterschiede in der Konstruktion der Apparate wesentlichen Einfluß auf Ausflußgeschwindigkeit, Wasserstand im Piëzometer und Schlämmgeschwindigkeit haben, so lassen sich keine bestimmten Zahlen für die Höhen der Wassersäule im Piëzometer für die bezüglichen Schlämmgeschwindigkeiten angeben, sondern es bedarf jeder Apparat einer Einstellung, die dann für alle späteren Versuche maßgebend ist.

Außer dieser empirischen Einstellung läßt sich die Schlämmgeschwindigkeit berechnen nach dem Gesetze der Ausflußgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Reibungswiderstände und der Kapillarattraktion. Die entsprechenden Formeln sind in Wahnschaffes Anleitung für Bodenuntersuchungen, Berlin 1903, S. 35—37, angegeben.

Zur Ausführung des eigentlichen Schlämmversuches werden 50 g durch ein Sieb von 2 mm Maschenweite gesiebte Erde bis zur vollständigen Zerteilung mit 300 ccm Wasser gekocht; die breiartige Masse läßt man bis zum Erkalten absitzen, gießt den schwebenden Schlamm mit der größten Menge des Wassers in den großen Trichter E, während der gröbere Bodensatz in den kleinen Trichter D gespült wird. Während des Einspülens der Probe läßt man durch geringes Öffnen des Hahnes b Wasser zufließen, um ein Festsetzen der Körner in dem engen Teile des Trichters zu verhindern. Hat man die ganze Masse in die Trichter hineingebracht, so werden letztere mit Wasser vollkommen gefüllt, wobei zu vermeiden ist, daß Luftblasen zurückbleiben; alsdann wird der Apparat zusammengesetzt. Man öffnet alsdann den Zuflußhahn b so, daß die für die erste gewünschte Geschwindigkeit gefundene Höhe im Piëzometer erreicht ist. Das aus der Öffnung g herausfließende bezw. austropfende Wasser wird je nach der Menge der im Boden enthaltenen Tonmenge längere oder kürzere Zeit gebrauchen, bis die feinsten Teilchen fortgewaschen sind, wozu zuweilen 8 l Wasser und darüber erforderlich sind.

Sobald Klärung in dem oberen Teil des großen Trichters eingetreten ist, wird das untergestellte Becherglas mit dem ersten Schlämmerzeugnis beiseite gestellt, ein anderes Becherglas untergeschoben und nun auf die zweite gewünschte Geschwindigkeit eingestellt. Man erhält so in den verschiedenen, der Reihe nach untergestellten Bechergläsern die gewünschte Anzahl Schlämmerzeugnisse von bestimmter Korngröße. Nach einigen Stunden haben sich die Teilchen so weit gesetzt, daß man, ohne Verluste zu erleiden, den größten Teil des Wassers abgießen kann. Die Reste, wie auch die in den Schlämmtrichtern zurückgebliebenen gröberen Teile spült man in gewogene Porzellanschalen, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade und bringt durch 6-stündiges Stehen an der Luft die einzelnen Erzeugnisse auf den lufttrocknen Zustand, worauf durch Wägen derselben ihre Menge festgestellt wird. Die feinsten abgeschlämmten Teilchen bestimmt man, da ihr völliges Absetzen oder die Verdampfung der gesamten Wassermenge zu lange dauert, aus der Differenz.

Bei der ersten Stromgeschwindigkeit von 0,2 mm in der Sekunde werden die feinsten Teilchen bis 0,01 mm Korngröße abgeschlämmt.

Eine Stromgeschwindigkeit von 0,5 mm in der Sekunde gibt staubfeine Teilchen von 0,01—0,02 mm Korngröße.

Eine Stromgeschwindigkeit von 2,0 mm in der Sekunde liefert Staubsand von 0,02—0,05 mm Korngröße.

Der im großen Trichter verbliebene Rückstand ist Feinsand von 0,05—0,1 mm Korngröße.

Der Rückstand aus dem kleinen Trichter enthält Grobsand von 0,1—0,2 mm Korngröße oder auch spezifisch schwere Metallteilchen, welche zuweilen im Boden angetroffen werden. Bodenteile, wie Kies und Steinchen von über 0,2 mm Korngröße sind durch die entsprechenden Siebe abgeschieden und werden ebenfalls durch Wägung bestimmt.

Will man die einzelnen Schlämmerzeugnisse chemisch untersuchen, so empfiehlt es sich, zum Schlämmen destilliertes Wasser zu verwenden.

Um das Schlämmen mit destilliertem Wasser bei gleichbleibendem Druck auszuführen, hat F. Wahnschaffe in seiner Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung 1903, S. 40, einen zweckmäßigen Apparat angegeben, auf welchen hier verwiesen sei.

A. Mayer[1]) hat den Apparat von Schöne in der Weise abgeändert, daß er das Piëzometer durch eine einfache Glasröhre von 3—4 mm lichter Weite, die in Zentimeter eingeteilt ist, ersetzt und daneben in dieselbe Tubulatur eingesetzt eine gewöhnliche, ungefähr in einem halben rechten Winkel nach abwärts geneigte Ausflußröhre anbringt; ferner wird der Schlämmapparat unten durch einen Glashahn abgeschlossen.

E. W. Hilgard[2]) hat einen neuen, von den bisherigen Schlämmapparaten grundsätzlich verschiedenen Apparat für die Schlämmanalyse des Bodens vorgeschlagen, dessen Einrichtung auf dem Aneinanderhaften kleiner Teilchen, der sogenannten Flockenbildung in schlammartigen Massen, unter bestimmten Umständen beruht. Da die Erfahrungen mit diesem Verfahren noch nicht abgeschlossen sind, so muß ich mich auf eine Erwähnung desselben [vergl. die Kritik von A. Mayer,[3]) wo sich auch eine Abbildung des Apparates befindet, und die Gegenäußerung von E. Hilgard[4])] beschränken.[5])

H. Puchner[6]) hat vergleichende Untersuchungen nach den Verfahren von J. Kühn, A. Mayer, Hilgard und Fadejeff-Williams mit Porzellan-, Ziegel- und Quarzerde ausgeführt und gefunden, daß das von A. Mayer am meisten, das von Hilgard am wenigsten abschlämmbare Teile liefert, während im allgemeinen in absteigender Reihenfolge die nach den Verfahren von J. Kühn und von Fadejeff-Williams erhaltenen Ergebnisse in der Mitte liegen.

Die chemische Untersuchung des Bodens.

Die für die chemische Untersuchung des Bodens getroffenen Vereinbarungen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche lauten wie folgt:[7])

---

[1]) Wollny: Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1882, 5, 228.

[2]) Ebenda 1879, **21**, 441.

[3]) Ebenda 1896, **19**, 193.

[4]) Ebenda 1896, **19**, 402.

[5]) Für etwaige Versuche nach diesem Verfahren empfiehlt es sich, den Apparat selbst durch Herrn Professor Dr. E. W. Hilgard in Berkeley (Kalifornien) zu beziehen.

[6]) Landw. Versuchs-Stationen 1901, **56**, 141.

[7]) Ebenda 1890, **38**, 292; 1892, **42**, 156 u. 1893, **43**, 339.

„Zur chemischen Untersuchung nimmt man die durch trockenes Absieben mittels des 2 mm-Siebes erhaltene Feinerde und zwar in lufttrockener, nicht durch vorheriges Erhitzen veränderter Form. Die gröberen Bodenteilchen und Steinchen sind nach dem Abspülen mit Wasser ihrer Menge und mineralogischen Beschaffenheit nach möglichst genau zu bestimmen, ebenso die Gemengteile des Feinbodens mit der Lupe zu untersuchen.

Bei gewöhnlicher, möglichst rasch auszuführender Bodenuntersuchung wird Wassergehalt, Glühverlust, Stickstoff- und Humusgehalt bestimmt und außerdem nur der nach unten angegebener Vorschrift erhaltene Auszug auf seine Bestandteile untersucht.

Sämtliche Untersuchungs-Ergebnisse sind auf (bei 100°) getrockneten Boden zu berechnen.

Zur Bestimmung des Glühverlustes wird der Boden bei 140° getrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder schwach (bis zur Rotglut) geglüht.

Bei Moorboden und stark humosem Boden ist das letztere Verfahren nicht zulässig.

Der Humusgehalt ist nach dem von G. Loges beschriebenen Verfahren zu ermitteln (vergl. S. 13).

Zur Bereitung des sauren Bodenauszuges wird vorgeschlagen:

a) auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile 25 %iger Salzsäure (unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens) unter öfterem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur, oder

b) auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile 10 %iger Salzsäure (unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens) unter häufigem Umschütteln 3 Stunden lang auf dem Wasserbade einwirken zu lassen.

Die bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Auszuges anzuwendenden Verfahren sind im allgemeinen bekannt und können wenigstens vorläufig dem Ermessen eines jeden überlassen bleiben. Dagegen ist es wünschenswert, daß auch bei gewöhnlichen, rasch auszuführenden Bodenuntersuchungen die physikalische Beschaffenheit einige Berücksichtigung findet, und zwar ebenso, wie die mechanische Beschaffenheit des Bodens unter Anwendung möglichst einfacher Verfahren ermittelt wird, insbesondere die Wasserkapazität und Kapillarität des Bodens."

Bei der weiteren Untersuchung des Bodens kommen folgende Verfahren in Betracht:

I. Bestimmung der Boden-Konstituenten.

Unter „Boden-Konstituenten" sind die einzelnen, chemisch und physikalisch unterschiedlichen Bestandteile (Gemengteile) des Bodens, nämlich außer Wasser: Humus, Karbonate, Sulfate, aufgeschlossene Silikatbasen, Ton, Silikate und Sand zu verstehen.

1. Bestimmung des hygroskopischen oder mechanisch absorbierten Wassers.

10—20 g Boden werden in Trockenkölbchen im Luft- oder Dampfbade bei 100° bis zur Unveränderlichkeit des Gewichtes getrocknet.

Zur Kontrolle kann man auch 5 g Boden 2—3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure austrocknen lassen.

H. Puchner[1]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß es nach dem gewöhnlichen Trockenverfahren durch Erhitzen auf 105° nicht möglich ist, den Feuchtigkeitsgehalt von Bodenproben ganz genau zu bestimmen; er empfiehlt, bei fortgesetztem Trocknen die gelüfteten Trockengefäße erst dann in den Trockenschrank zu stellen, wenn derselbe die Temperatur von 105° angenommen hat, die Trockengefäße nur im verschlossenen Zustande unter dem Exsikkator erkalten zu lassen und vor dem Wägen ganz kurz zu lüften; ferner soll die Trocknung in einem möglichst gut ventilierten Raume ausgeführt werden, um die Anhäufung von Heizgasen einzuschränken oder zu vermeiden.

2. Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers (bezw. Glühverlustes).

Jeder Boden enthält außer dem mechanisch absorbierten Wasser noch chemisch gebundenes Wasser in den Hydroxyden, Gips, Ton etc., welches bei 100° und selbst bei 125—150° nicht verflüchtigt wird. Dieses läßt sich auf direkte Weise nicht bestimmen, da durch Glühen des Bodens auch der Humus zerstört und neben dem chemisch gebundenen Wasser auch ein Teil des Humus mitbestimmt wird. Das chemisch gebundene Wasser läßt sich daher nur in der Weise ermitteln, daß man den Gesamt-Glühverlust des Bodens bestimmt und hiervon die unter 1. gefundene Menge hygroskopischen Wassers und die unter 3. gefundene Menge Humus abzieht; die Differenz gibt dann wenigstens ziemlich annähernd die Menge des chemisch gebundenen Wassers.

Die Bestimmung des Gesamt-Glühverlustes erfolgt entweder in der S. 12 angegebenen Weise oder auch derart, daß man etwa 10 g des Bodens möglichst schwach glüht, bis aller Humus zerstört und verbrannt ist. Darauf wird der Glührückstand wiederholt mit kohlensaurem Ammon befeuchtet, auf dem Wasserbade eingetrocknet, zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammons schwach geglüht und diese Behandlung so oft wiederholt, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintritt.[2])

Knop bestimmt den Gesamt-Glühverlust in der Weise, daß er 2 g Boden, d. h. Feinerde vorsichtig glüht, bis alles Organische eben verbrannt ist, sodann den Boden mit dem gleichen Volumen vorher fein geriebener reiner Oxalsäure bis zum Schmelzen derselben und darauf weiter erhitzt, bis die Oxalsäure eben zersetzt ist. Hierauf läßt man erkalten und wägt, vermischt nochmals mit der Hälfte der Oxalsäure, glüht und wägt wieder und so fort, bis das Gewicht unveränderlich geworden ist.

3. Bestimmung des Humus.

a) Durch Elementaranalyse. Eine sehr genaue Bestimmung des Kohlenstoff- (bezw. Humus-) Gehaltes erfolgt nach G. Loges[3]) durch die Verbrennung des Bodens mit Kupferoxyd nach der Elementaranalyse.

5—10 g Boden werden, um die fertig gebildete Kohlensäure auszutreiben, in Hofmeisterschen Glasschälchen mit verdünnter Phosphorsäurelösung — die von

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1901, 55, 309.

[2]) Bei hohem Gehalt des Bodens an kohlensauren Erden kann auch so noch leicht Kohlensäure mit verflüchtigt werden. Man muß alsdann die Menge dieses Verlustes nötigenfalls durch eine Bestimmung der Kohlensäure in dem Boden vor und nach dem Glühen kontrollieren und darnach den Gesamt-Glühverlust korrigieren.

Umgekehrt findet man bei vorhandenen größeren Mengen Eisenoxydul, welches beim Glühen in Oxyd übergeht, etwas zu wenig Glühverlust. Dieser Fehler ist nötigenfalls durch Bestimmung des Eisenoxyduls und Abziehen des demselben entsprechenden Oxyd-Sauerstoffs vom Gesamt-Glühverlust zu korrigieren.

[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1883, 28, 229.

einigen Seiten vorgeschlagene schweflige Säure ist nicht so empfehlenswert — auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der eingetrocknete Boden samt Glasschälchen mit pulverigem Kupferoxyd vermischt und in eine 60 cm lange Verbrennungsröhre gefüllt; an die mit Boden vermischte feinpulverige Kupferoxydschicht schließt sich — durch Asbestpfropfen abgetrennt — eine 20 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd, hieran zur Reduktion des entstehenden Stickoxyds eine 10 bis 12 cm lange Kupferdrahtspirale — oder auch eine ebenso lange Schicht von ganz feinem Silberdraht, welcher neben Reduktion des Stickoxyds auch Chlor zurückhält —; man verbindet die Verbrennungsröhre in üblicher Weise zunächst mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einem Kaliapparat und verfährt im übrigen genau wie bei einer Elementaranalyse. Die Gewichtszunahme des vorher gewogenen Kaliapparates ergibt die aus dem Humus gebildete Menge Kohlensäure.

Hat man die fertig gebildete Kohlensäure des Bodens nicht vorher durch Phosphorsäure ausgetrieben, sondern den Boden direkt verwendet, so muß man erstere für sich bestimmen und von der Gesamtmenge Kohlensäure abziehen.

b) Durch Oxydation mit Chromsäure bezw. saurem chromsaurem Kalium. Weniger genauere Ergebnisse liefert die Bestimmung des Humus durch Oxydation mit Chromsäure, wodurch einige Humusverbindungen nicht vollständig oxydiert werden.

5—10 g Boden werden in einem Kochfläschchen mit 20 ccm Wasser und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, vorsichtig umgeschüttelt, unter mehrmaligem Ausziehen der Luft aus dem Fläschchen stehen gelassen, bis das Gemisch erkaltet und die im Boden vorhandene, fertig gebildete Kohlensäure vollständig entfernt ist. Darauf gibt man 5 g reine Chromsäure — auf 1 Teil vermutlich vorhandener organischer Substanz 15—20 g freie Chromsäure, von Kaliumbichromat entsprechend etwa $^1/_3$ mehr, also 7—8 g für 5—10 g Boden, oder etwa 25—30 g für 1 Teil organischer Substanz[1]) — in das Fläschchen, verbindet dieses rasch mit einem Apparat,[2]) welcher zunächst Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Chlorcalciumrohr für die Absorption des mitgerissenen Wassers enthält, und daran anschließend einen vorher gewogenen Geißlerschen Kaliapparat zur Absorption der Kohlensäure. Der Kaliapparat enthält Kalilauge, welche durch Lösung von 1 Teil Kalihydrat in 1 Teil Wasser hergestellt ist.

Nach erfolgter Zusammenstellung des Apparates erwärmt man die Mischung im Kölbchen anfangs nur sehr schwach, zuletzt aber bis auf 90—95^0, erhält die Flüssigkeit eine Zeitlang auf dieser Temperatur, entfernt alsdann die Lampe, leitet einige Zeit kohlensäurefreie Luft durch den ganzen Apparat und ermittelt die Gewichtszunahme des Kaliapparates.

Die Kohlensäure-Bestimmung wird wenigstens 1 mal wiederholt; wenn die erhaltenen Ergebnisse nur wenig voneinander abweichen, nimmt man aus denselben das Mittel.

Um aus dem Kohlenstoffgehalt des Bodens die Menge der wasser- und stickstofffreien Humussubstanz wenigstens annähernd zu berechnen, pflegt man in dem Humus 58 $^0/_0$ C anzunehmen und demnach die gefundene Kohlensäure mit 0,471 oder den aus letzterer berechneten Kohlenstoff mit 1,724 zu multiplizieren.

---

[1]) Ich habe gefunden, daß auch hier, ähnlich wie bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl, die Oxydation regelmäßiger und vollständiger verläuft, wenn man etwa 2 g Merkurisulfat zusetzt. Man löst 20 g Quecksilberoxyd in 100 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure und verwendet hiervon 10 ccm.

[2]) Als solcher kann zweckmäßig der Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat von R. Finkener dienen.

Die Differenz im Gewichte des so berechneten Humus (+ dem direkt bestimmten Gesamt-Stickstoff im Boden) und des Glühverlustes des bei 100° getrockneten Bodens ist als chemisch oder überhaupt als fest gebundenes Wasser zu bezeichnen, welches bei 100° nicht flüchtig ist.

4. Bestimmung der kohlensauren Erden.

Die kohlensauren Erden spielen selbst in geringen Mengen als Boden-Konstituenten eine bedeutsame Rolle. Bei geringen Mengen vorhandener Kohlensäure kann letztere ausschließlich als an Kalk gebunden angesehen und die Menge des vorhandenen kohlensauren Kalkes durch eine einfache Kohlensäure-Bestimmung berechnet werden.

a) Bestimmung der Kohlensäure. *α*) Aus dem Gewichtsverlust. Das Verfahren beruht darauf, daß man in einem vorher beschickten und gewogenen Kohlensäure-Bestimmungsapparat, z. B. dem von Mohr usw., die Kohlensäure durch verdünnte Salzsäure (1 : 10) und schwaches Erwärmen austreibt, nach dem Erkalten den Rest der im Apparat noch vorhandenen Kohlensäure entweder durch Evakuieren oder Durchleiten von Luft mittels eines Aspirators entfernt, dann den Apparat wieder wägt und den Gehalt an Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust berechnet.

Man wägt von dem Boden je nach dem Gehalt an Kohlensäure 1—5 g ab, trocknet diese Menge erst eine Stunde lang im Trockenschrank und bringt sie alsdann in einen Kohlensäure-Bestimmungsapparat.

β) Durch direkte Wägung. Handelt es sich um eine möglichst genaue Bestimmung der Kohlensäure, so werden 1—5 g der vorher 1 Stunde bei 100° getrockneten Erde in ein mit doppelt durchbohrtem Kork versehenes Kölbchen gebracht; durch die eine Öffnung des Korkes führt ein Trichterrohr bis auf den Boden des Kölbchens, durch die andere ein Ableitungsrohr. Letzteres wird mit Waschapparaten, die konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium zur Absorption des mitgerissenen Wassers enthalten, verbunden und daran schließt sich ein Geißlerscher Kaliapparat, der vorher gewogen worden ist.

Nachdem man den Boden in das Entwickelungs-Kölbchen gegeben hat, wird der Apparat geschlossen, durch das Trichterrohr verdünnte Salzsäure zugegeben, zum schwachen Sieden erwärmt, schließlich kohlensäurefreie Luft durchgeleitet und der vorgelegte Kaliapparat wieder gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt die Menge Kohlensäure.

Über die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure in kalkreichen Böden vergl. unter „Mergel" bezw. „Kalkstein".

H. Immendorff[1]) weist darauf hin, daß die Anwendung von Salzsäure bei diesem Verfahren zu unrichtigen Ergebnissen führen muß, wenn der Boden Manganoxyde enthält; daß sich aber die oxydierende Wirkung eines solchen Gemisches auf die im Boden stets vorhandenen Humussubstanzen und auch die Entwickelung von Chlor durch Zufügung von Zinnchlorür leicht vermeiden läßt. Weiter aber haben die Humusstoffe die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Sauerstoff und selbst in einer Wasserstoffatmosphäre Kohlensäure, wenn auch in geringen Mengen, abzuspalten; da wir im Ackerboden stets mit humosen Substanzen zu rechnen haben, so kann nach diesem Verfahren durch Erhitzen mehr Kohlensäure (und daraus berechnet auch mehr kohlensaurer Kalk) gefunden werden, als in Wirklichkeit vorhanden ist, was um so mehr ins Gewicht fällt, je geringer der Gehalt des Bodens an Karbonaten ist. H. Immendorff

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 1177.

empfiehlt deshalb, die Bestimmung der Kohlensäure in solchen Fällen bei Zimmertemperatur zu Ende zu führen; bei genügend langer Einwirkung (etwa 3 Stunden) ist bei der feinen Verteilung im Erdboden auch eine Zersetzung des etwa vorhandenen dolomitischen Materials zu erreichen.

b) Bestimmung der kohlensauren Erden durch Auskochen mit Ammoniumnitrat. Ist neben erheblicheren Mengen Calciumkarbonat auch Magnesiumkarbonat anzunehmen und zu bestimmen, so benutzt man hierzu die Eigenschaft des Ammoniumnitrats, sich mit den kohlensauren Erden in kohlensaures Ammon und salpetersaure Erden umzusetzen.

1—2 g des möglichst fein gepulverten und bei 100° getrockneten Bodens werden in eine Porzellanschale gegeben, mit 20 ccm einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung unter Bedecken mit einem Uhrglase $^1/_2$ Stunde lang gekocht, indem man zum Schluß das verdunstete Wasser durch Zusatz von heißem Wasser ersetzt, um eine Abscheidung von Ammoniumnitrat zu vermeiden. Nachdem sich der Boden abgesetzt hat, dekantiert man die heiße Lösung durch ein Filter in einem Heißwasser-Trichter, wiederholt das Auskochen noch 2-mal und wäscht mit einer etwas verdünnteren heißen Lösung von Ammoniumnitrat aus. Das mit Wasser stark verdünnte Filtrat wird bis zum Kochen erhitzt, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, der Kalk in bekannter Weise mit Ammoniumoxalat gefällt und nach dem Trocknen und Glühen als CaO gewogen.

Das Filtrat vom Kalkniederschlage wird in einer Porzellanschale auf etwa die Hälfte eingedampft, mit einer Lösung von Natriumphosphat und darauf mit Ammoniak — bis zu $^1/_3$ der ganzen Lösung — versetzt. Nach 12—24-stündigem Stehen wird das ausgeschiedene phosphorsaure Ammon-Magnesium abfiltriert und in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

c) Bei Böden, welche größere Mengen an Karbonaten der alkalischen Erden enthalten, kann nach H. Immendorff[1]) auch die Alkalitätsbestimmung (vergl. unter Kalkstein usw.) mit gutem Erfolge zur Ermittelung des kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia verwendet werden.

5. Bestimmung des Gipses.

Knop rechnet zu den Bodenkonstituenten auch den Gips, welcher wasserhaltig als Gips oder Marienglas, wasserfrei als Anhydrit oder Karstenit in der Natur vorkommt. Für gewöhnlich jedoch ist der Gips in der Ackererde nur in sehr geringer Menge vorhanden und kann deshalb als Bodenkonstituent von untergeordneter Bedeutung vernachlässigt werden. Wo seine Ermittelung notwendig erscheint, bestimmt man im salzsauren Auszuge des Bodens die Schwefelsäure und berechnet aus dieser den Gipsgehalt (vergl. weiter unten S. 29). Knop kocht eine entsprechende Menge Erde (2 g) mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem Natriumkarbonat (20 g), womit sich der Gips in Natriumsulfat und Calciumkarbonat umsetzt, und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrat.

6. Bestimmung der aufgeschlossenen Silikatbasen.

Hierunter versteht man die durch Verwitterung aus den tonliefernden Silikaten ausgeschiedenen Mono- und Sesquioxyde (Aluminiumhydroxyd und Ferrihydroxyd); die Menge derselben gibt uns daher den Grad der Verwitterung eines

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 1177.

Bodens an und steht im allgemeinen die Güte eines Bodens im geraden Verhältnis zu dem Gehalt an aufgeschlossenen Silikatbasen. Leider besitzen wir kein Mittel, die Menge der aufgeschlossenen Silikatbasen genau quantitativ zu bestimmen. Verdünnte Säuren greifen auch einzelne unverwitterte Silikate an. Die Menge Sesquioxyde, welche in einer Ackererde frei enthalten sind, hat man durch weinsaures Ammonium auszuziehen und zu bestimmen versucht, indes hat sich herausgestellt, daß dieses Lösungsmittel ebenfalls die fein verteilten Silikate angreift. Knop ermittelt daher[1]) in der humus- und wasserfreien Feinerde, in dem sogenannten Feinboden, die neben Calciumsulfat und den kohlensauren Erden vorhandene Gesamtmenge an Kieselsäure, Sesquioxyden und Monoxyden, ferner den Gehalt an „Kieselsäure-Ton", worunter er den in verdünnter Salzsäure unlöslichen humusfreien Rückstand versteht, und erhält die Menge der aufgeschlossenen Basen durch Subtraktion der Menge des „Kieselsäure-Tons" von den Silikaten.

Das Aufschließen der Silikate geschieht in der Weise, daß man 1 g des vorher mit Oxalsäure auf ein gleichbleibendes Gewicht[2]) gebrachten Feinbodens mit 10 g kohlensaurem Kalium-Natrium zusammenschmilzt. Man nimmt die Schmelze aus dem Tiegel, reinigt den letzteren, spült seinen Inhalt in eine Abdampfschale, fügt die zerkleinerte Schmelze hinzu und übergießt mit etwa 150 ccm Wasser. Bei mäßigem Erwärmen ist die Masse binnen 2 Stunden vollständig erweicht. Hierauf wird mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und die Kieselsäure, sowie im Filtrat die Sesquioxyde in bekannter Weise bestimmt. Die Monoxyde findet man aus der Differenz; man addiert Calciumsulfat, die Karbonate von Calcium und Magnesium, sowie Kieselsäure und Sesquioxyde zusammen und subtrahiert von 100 Feinboden. Natürlich kann eine solche Bestimmung der Monoxyde sehr wenig genau sein, da darauf alle Fehler der Untersuchung zusammenfallen. Bezüglich der Sesquioxyde ist es sehr wünschenswert, daß nicht allein die Gesamtmenge, sondern auch Eisenoxyd und Tonerde einzeln für sich bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Kieselsäure-Tons verfährt man, nachdem die kohlensauren Erden vorher bestimmt sind, genau nach folgender Vorschrift:

2 g Feinerde werden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure, welche genau 5 % Chlorwasserstoff enthält, übergossen, dann für jedes Prozent von kohlensaurem Magnesium 0,87 g HCl und für jedes Prozent von kohlensaurem Calcium 0,73 g HCl mehr hinzugefügt und zur Trockne verdunstet. Darauf übergießt man den Rückstand mit 100 ccm Wasser, fügt je nach dem Humusgehalt 1—2 g kristallisierter Chromsäure hinzu, erhitzt, ohne gerade zu kochen, bis der Humus zerstört ist, entfernt vom Feuer, gießt 20 ccm gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure hinzu, mischt, bringt das Ganze auf das Filter und wäscht den Rückstand aus, bis die Flüssigkeit absolut farblos abläuft, trocknet, glüht und wägt; das Filter wird mit verbrannt. Dieser Rückstand wird als „Kieselsäure-Ton" aufgeführt; die Differenz zwischen demselben und der Gesamtmenge der Silikate zeigt an, wie viel an aufgeschlossenen Basen vorhanden ist.

[1]) Knop: Die Bonitierung der Ackererde, 1873, und Landw. Versuchs-Stationen 1874. 17, 70.

[2]) Der Boden wird geglüht, bis alle organischen Stoffe verbrannt sind und keine kohlige Färbung im Rückstande vorhanden ist; darauf vermischt man den Glührückstand genau mit dem gleichen Volumen feingeriebener Oxalsäure, erhitzt, bis die Oxalsäure sich eben zersetzt, läßt erkalten und wägt. Man mischt nochmals mit etwa der Hälfte der Oxalsäure und fährt so fort, bis das Gewicht gleichbleibt.

Das Schema, welches Knop den Bodenuntersuchungen gibt, ist hiernach z. B. folgendes:

In 100 Teilen Feinerde:

Glühverlust	Hygroskopisches Wasser (Feuchtigkeit)	10,2 %	
	Gebundenes Wasser	1,0 „	
	Humus	6,0 „	
			17,2 %
Feinboden			82.8 „
			100 %

In 100 Teilen Feinboden:

Sulfat von Calcium			0,2 %
Karbonat	von Calcium	6,6 %	
	„ Magnesium	1,2 „	
			7,8 %
Silikat	Kieselsäure	77,0 %	
	Sesquioxyde	13,5 „	
	Monoxyde	1,5 „	
			92,0 %
Kieselsäure-Ton			82,7 „
Aufgeschlossene Basen			9,3 „
Absorption (vergl. weiter unten)			134,0 „

7. Bestimmung des Tones.

a) Durch mechanische Untersuchung. Bei einer Schlämmgeschwindigkeit von 0,2 mm im Schöneschen Schlämmtrichter erhält man fast reinen Ton und die größte Menge desselben, bei einer Schlämmgeschwindigkeit von 2,0 mm sämtlichen im Boden enthaltenen Ton neben Feinsand.

Knop verfährt zur mechanischen Trennung des Tones vom Sand der Feinerde wie folgt: 5 g Feinerde werden zur Entfernung der kohlensauren Erden erst mit Salzsäure ausgelaugt, darauf zur Zerstörung des Humus mit 1—2 g Chromsäure gekocht, wieder mit einer reichlichen Menge Salzsäure in der Siedehitze behandelt, dekantiert und mit Wasser durch Dekantation ausgewaschen.

Zur weiteren Behandlung bereitet man sich eine Auflösung von 50 g Seife in 1 l schwachem Spiritus, so daß die Mischung etwa 50 % Alkohol enthält. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten, wird aber in gelinder Wärme leicht wieder flüssig. Den mit Salzsäure und Chromsäure behandelten Bodenrückstand übergießt man erst mit 100 ccm destilliertem Wasser, setzt etwa 100 ccm Seifenlösung hinzu und kocht einige Zeit; die tonigen Teile werden in der Seifenlösung schwebend erhalten; darauf gießt man den Inhalt der Schale in eine größere Schale von etwa 1 l Inhalt, in welche man vorher ein halbes Liter destilliertes Wasser und etwas Seifenlösung gegossen hat. Der Inhalt der kleinen Schale wird in der größeren ausgewaschen, das Ganze absitzen gelassen und der Rückstand mit Seifenwasser so lange nachgewaschen, bis alle tonigen Teile entfernt sind. Der Rückstand wird getrocknet und als Quarzsand gewogen.

Hat man eine 2te Probe von 5 g Feinerde nur mit Salzsäure und Chromsäure behandelt, getrocknet und gewogen, so erhält man die Gesamtmenge von Ton und Quarzsand und nach Abzug des letzteren die Menge Ton.

Diese Bestimmung des Tones (bezw. Sandes) ist aber nach Knop nur eine annähernde, weil der durch Seifenlösung schwebend gehaltene Ton auch noch feinste Quarzteilchen und etwas Alkali von der Seife einschließt.

b) Durch chemische Untersuchung. Will man in den bei 0,2 und 2,0 mm Geschwindigkeit getrennten Schlämmerzeugnissen eine besondere Tonbestimmung durch chemische Untersuchung ausführen, so werden sie nach dem Trocknen und Wägen wieder vereinigt und gut gemischt. Von den gemischten tonreichen Schlämmerzeugnissen — feine Tone, Löß- und Mergelsande können nach der Pulverung im Achatmörser direkt verwendet werden — werden 1—2 g in einem Wägeröhrchen erst anhaltend bei 100° getrocknet, darauf in ein weiteres etwa 40 cm langes, unten zugeschmolzenes Kaliglasrohr gebracht und mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure und 5 Vol. Wasser) versetzt. Enthält die tonige Masse kolensaures Calcium, so setzt man das Rohr vorher in heißes Wasser, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Alsdann wird das Kaliglasrohr oben — an dem oberen Teil des Rohres darf nichts von der Tonmasse hängen — zugeschmolzen und in einem Schieß- oder Röhrenofen 6 Stunden lang bei 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der obere Teil der Röhre abgesprengt, indem man mit dem Diamanten ringsum einen Ring zieht und einen glühenden Glasstab dagegen hält. Der Inhalt der Röhre wird unter Nachspülen mit destilliertem Wasser in ein Becherglas entleert, bei Gegenwart von viel Gips mit etwas Salzsäure versetzt, erwärmt, filtriert und ausgewaschen.

Enthält die aufzuschließende Tonsubstanz bezw. der Boden noch Humus, so bewirkt man die Aufschließung am zweckmäßigsten — wenn auch mit nicht so gleichmäßigen Ergebnissen — in der Weise, daß man etwa 5 g Boden in einer Platinschale mit konz. Schwefelsäure zu einem Brei anrührt, die Schwefelsäure in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt und diese Behandlung zum 2. und 3. Male wiederholt. Der von Schwefelsäure tunlichst befreite Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, im Luftbade erwärmt, darauf mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen (250 oder 500 ccm) gebracht und in einem aliquoten Teil (100 oder 150 ccm) nach der Oxydation des Eisenoxyduls mittels Bromwasser durch Zusatz von Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion Tonerde und Eisenoxydhydrat gefällt, filtriert, ausgewaschen, nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

Ein zweiter aliquoter Teil der Lösung wird in derselben Weise gefällt, filtriert, ausgewaschen, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, in einem Kolben mit Bunsenschem Ventil durch chemisch reines Zink oder Zink-Kupfer[1]) oder ein mit Platindraht umwickeltes amalgamiertes Stück Zink reduziert und das Eisenoxydul mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise titriert. Indem man die aus dem gefundenen Eisenoxydul berechnete Menge Eisenoxyd von obiger gewogenen Fällung: Tonerde + Eisenoxyd abzieht, erhält man die Menge Tonerde. Letztere wird nach der Forchhammerschen Formel $Al_2Si_2O_7 + H_2O$ mit 2,529 multipliziert, um die vorhandene Gesamtmenge Ton zu berechnen.

Dieses Verfahren ist aber nicht genau; denn zunächst rührt ein Teil der auf vorstehende Weise gefundenen Menge der in Salzsäure löslichen Tonerde nicht vom Ton als solchem her; ferner aber auch ist das Verhältnis von Tonerde zu

[1]) Dasselbe wird dadurch erhalten, daß man das zu verwendende reinste Zinkpulver kurze Zeit mit einer Lösung von Kupfersulfat in Berührung bringt und letztere abgießt, nachdem sich das Zink mit Kupfer überzogen hat. Das Zink-Kupfer bezw. amalgamiertes Zink in Platindrahtspirale vollziehen die vollständige Reduktion des Eisenoxyds viel schneller, als Zink für sich allein.

Kieselsäure nicht stets gleichmäßig, sondern schwankt in den einzelnen Tonen innerhalb gewisser Grenzen.

Für genaue Untersuchungen empfiehlt es sich daher, die Tonmasse bezw. den Boden vorher mit Salzsäure auszukochen, darauf mit Schwefelsäure aufzuschließen und weiter den von der Aufschließung verbleibenden Rückstand zur Bestimmung der im Ton vorhandenen Kieselsäure mit einer Lösung von Natriumkarbonat und etwas Natronlauge auszukochen, das Filtrat nebst Waschwasser mit überschüssiger Salzsäure einzudampfen, die ausgeschiedene Kieselsäure zu sammeln und zu wägen (vergl. weiter unten S. 31 u. f.).

L. Grandeau verfährt in folgender Weise: 10 g Feinerde werden mit Wasser zu einem steifen Teig angerührt, dieser Teig darauf allmählich durch größeren Wasserzusatz vollständig zerteilt; die Flüssigkeit wird nach und nach unter Zusatz von destilliertem Wasser dekantiert, bis die ganze Menge Erde geteilt und abgeschlämmt ist; die Gesamtmenge der Flüssigkeit darf $^1/_5$ oder $^1/_4$ l nicht übersteigen. Darauf setzt man tropfenweise Salzsäure oder Salpetersäure zu, bis das kohlensaure Calcium vollständig aufgelöst ist (bei stark kalkhaltigen Böden unter Erwärmen), läßt absitzen, dekantiert, bringt schließlich den ganzen Rückstand auf ein Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat keine Kalkreaktion mehr zeigt. Der Rückstand wird in einem Becherglase mit 0,5 g Ätzkali oder 2—3 ccm Ammoniak versetzt und unter öfterem Umrühren 4—5 Stunden zur Lösung der dem Tone anhaftenden Humussubstanzen stehen gelassen; sodann wird das 250 ccm fassende Becherglas mit Wasser gefüllt, umgerührt und nach 24-stündigem Stehen die Flüssigkeit in ein $1^1/_2$ l fassendes Becherglas gehebert, darauf die abgezogene Flüssigkeit durch Wasser ersetzt und diese Behandlung 4—6-mal wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar ist. In dem größeren Becherglase befindet sich der gesamte Ton und die im Alkali gelöste Humussubstanz. Setzt man dazu noch 5—10 g Chlorkalium, so setzt sich der Ton auf dem Boden ab. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, hebert man den größten Teil derselben ab, dekantiert durch ein Filter, bringt schließlich die gesamte Tonmenge auf dasselbe und wäscht mit destilliertem Wasser so lange aus, bis die aufgebrachte Flüssigkeit nur langsam zu filtrieren beginnt, ein Beweis dafür, daß der Ton infolge der Abwesenheit eines in Lösung befindlichen Salzes seinen früheren Zustand wieder angenommen hat. Nach dem Trocknen des Filters bringt man den Rückstand in eine gewogene Platinschale und trocknet bei 150°, fügt den durch Verbrennen des Filters erhaltenen Rest des auf dem Filter verbliebenen Tones hinzu und erhält so das Gewicht des wasserfreien Tones.

8. Bestimmung des Sandes (Quarz + Silikate).

a) Bestimmung des Gesamtgehaltes. Den Anteil an gröberem Sand (d. h. Quarz + Silikate) erfährt man durch Absieben mittels eines Siebes von 3 bezw. 2 mm Lochweite, den Anteil an feinerem Sand dagegen durch die Schlämmuntersuchung; bei einer Schlämmgeschwindigkeit von 2 mm in der Sekunde wird die tonige Masse des Bodens ziemlich vollständig abgetrennt, und man erfährt den Gehalt an Sand und die Körnung desselben, wie oben S. 6 und 12 beschrieben ist.

Auch kann zur annähernden Bestimmung des Sandgehaltes das unter 7a (S. 18) beschriebene Verfahren von Knop dienen, ferner das Verfahren von A. Müller mit Phosphorsäure (vergl. unter „Untersuchung von Gesteinen und deren Verwitterungserzeugnisse“). Eine genaue Bestimmung des Sandgehaltes, sowie eine Trennung des Quarzsandes von den Silikaten ist jedoch nur durch die chemische Untersuchung möglich. Vergl. S. 31 u. f.

b) Petrographische Bestimmung der gröberen Gemengteile des Sandes. Die mechanisch abgetrennten gröberen Gemengteile eines Sandes schließen außer Quarzsand mitunter sehr verschiedenartige Bestandteile (Feldspat und Silikate aller Art usw.) ein, deren petrographische Bestimmung sowohl in geologischer Hinsicht für Herkunft und Bildung eines Bodens, wie auch in agronomischer Beziehung für die Beurteilung des Bodens als Pflanzennährmittel von Bedeutung ist. Einen gewissen Aufschluß über die Natur dieser Gemengteile erhält man, wenn man den abgesiebten bezw. abgeschlämmten Sand anfeuchtet, mit Hilfe einer Lupe und Pinzette die gleichartigen Bestandteile ausliest und sie auf Farbe, Glanz und Härte — am besten nach der Mohsschen Härteskala — auf Spaltbarkeit, Schmelzbarkeit und auf magnetische Eigenschaft prüft; kleine Kalksteinchen geben sich dadurch zu erkennen, daß sie mit verdünnter Salzsäure Kohlensäure entwickeln.

Eine weitere Trennung kann dadurch bewirkt werden, daß die Gemengteile in spezifisch sehr schwere Flüssigkeiten gebracht werden. Thoulet stellt zu dem Zweck durch abwechselndes Eintragen von Quecksilberjodid und Jodkalium in Wasser eine Lösung von 2,77 spezifischem Gewicht (bei 11—15°) her und bewirkt durch diese eine Abscheidung aller Körper von höherem spezifischen Gewicht; durch Verdünnen der Lösung lassen sich auch die Körper von geringerem spezifischen Gewicht von einander trennen. Goldschmidt löst 210 g Jodkalium und 280 g Quecksilberjodid in 25 ccm destilliertem Wasser und erzielt eine Lösung von 3,196 spezifischem Gewicht, auf welcher z. B. Flußspat (von 3,1—3,2 spezifischem Gewicht) schwimmt. Rohrbach nimmt 100 Teile Jodbaryum und 130 Teile Jodquecksilber auf 20 ccm Wasser, erhitzt im Ölbade auf 150—200° und filtriert; die Lösung hat ein spezifisches Gewicht von 3,39, auf welcher Topas schwimmt. Von Klein ist zu dem Zweck Cadmiumborowolframat vorgeschlagen, welches bei 75° in seinem Kristallwasser schmilzt und eine Lösung von 3,3—3,6 spezifischem Gewicht liefert, indes Karbonate und Sulfate angreift.

Mit Hilfe derartiger Lösungen[1]) unter Berücksichtigung der nachstehenden spezifischen Gewichte lassen sich die besonderen Gemengteile des abgesiebten bezw. abgeschlämmten Sandes trennen und bestimmen. Die spezifischen Gewichte sind z. B. folgende:

Gips	2,20—2,40	Augit	2,88—3,50
Orthoklas	2,53—2,58	Turmalin	2,94—3,24
Albit	2,62—2,67	Hornblende	2,90—3,30
Oligoklas	2,63—2,68	Flußspat	3,10—3,20
Quarz	2,65	Rutil	4,20—4,30
Kalkspat	2,65—2,80	Schwerspat	4,30—4,70
Anorthit	2,67—2,76	Pyrit (Schwefelkies)	4,90—5,20
Magnesiaglimmer	2,74—3,13	Magneteisenerz	4,90—5,20
Kaliglimmer	2,76—3,10		

II. Die Bestimmung der einzelnen chemischen Elemente bezw. Pflanzennährstoffe.

Bei einem gleichmäßig beschaffenen Boden könnte man die Menge der einzelnen chemischen Bestandteile am schnellsten in der Weise bestimmen, daß man den Boden einerseits mit Natriumkarbonat (auf 1—2 g Boden die 5—6-fache Menge von wasser-

[1]) Thoulet und Brögger haben für diese Art Untersuchungen besondere Scheideapparate bezw. Scheidetrichter (vergl. Wahnschaffe: Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung, Berlin 1903, S. 87—90) angefertigt.

freiem Natriumkarbonat) zur Bestimmung von Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd, Mangan, Kalk, Magnesia aufschließt, andererseits den Boden (nach dem Glühen) zur Bestimmung der Alkalien (Kali und Natron) mit Flußsäure behandelt. Auf diese Weise erhält man aber kein klares Bild darüber, in welcher Form die einzelnen Elemente in dem Boden enthalten sind.

Zur besseren Beurteilung der chemischen Konstitution eines Bodens wird derselbe daher einer stufenweisen Behandlung unterworfen:

1. mit schwächeren Säuren (Salzsäure),
2. „ konz. Schwefelsäure,
3. „ Flußsäure.

Als schwächere Säuren verwendet man neben der Salzsäure (kalt und in der Siedehitze) auch wohl kohlensäure- oder essigsäure- oder zitronensäurehaltiges Wasser, welche letztere Lösungsmittel einen Anhaltspunkt darüber geben sollen, wie viel von den mineralischen Nährstoffen des Bodens in leicht aufnehmbarer Form für die Pflanzen vorhanden sind. Wenngleich dieses nicht der Fall ist und sein kann, da bei der Lösung der Nährstoffe des Bodens nicht das kohlensäure- oder humussäurehaltige Wasser des Bodens allein in Betracht kommt, sondern die Wechselwirkung zwischen Pflanzenwurzeln bezw. deren Ausscheidungen und den Boden-Agentien, so kann die Behandlung mit verschieden starken Lösungsmitteln doch zur Kennzeichnung des Bodens mit beitragen, und möge hier die Behandlung des Bodens mit verschieden schwachen Säuren beschrieben werden.

1. Behandlung des Bodens mit schwachen Säuren.

a) Mit kohlensäurehaltigem Wasser. 1500 g lufttrockner Boden werden mit 6000 ccm des mit Kohlensäure zu $^1/_4$ gesättigten Wassers — abzüglich der schon vorhandenen und bei 100° sich verflüchtigenden Menge Wasser — in einer gut verschließbaren Flasche übergossen und durchgeschüttelt. Das $^1/_4$ gesättigte kohlensäurehaltige Wasser bereitet man in der Weise, daß man 1500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Luftdruck vollständig mit Kohlensäure sättigt und darauf mit 4500 ccm Wasser verdünnt. Der Boden bleibt mit dem Wasser 3 Tage lang unter häufigem und regelmäßig wiederholtem Rollen der Flasche auf einer weichen Unterlage in Berührung; darauf werden $^2/_3$ der Flüssigkeit, nämlich 4000 ccm — entsprechend 1000 g Boden — möglichst klar abgegossen oder mittels eines Hebers abgezogen, dieselben in einer luftdicht verschlossenen Flasche noch etwa 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen und durch ein doppeltes Filter unter Bedecken des Trichters abfiltriert. Ist das Filtrat nicht klar, so dampft man dasselbe unter Zusatz von Salzsäure auf etwa 300—400 ccm ein, filtriert von dem abgeschiedenen Ton ab und bringt das Filtrat einschl. Waschwasser auf 500 ccm. Soll der Boden mehrmals mit kohlensäurehaltigem Wasser[1]) behandelt werden, so ersetzt man die abgegossenen 4000 ccm durch eine gleiche Menge reinen, mit Kohlensäure zu $^1/_4$ gesättigten Wassers, läßt wiederum 3 Tage unter häufigem Rollen des

[1]) Ulbricht (Landw. Versuchs-Stationen 5, 200), sowie W. Wolf und Jani (Landw. Jahrbücher 1873, 3, 392) haben gefunden, daß der erste Auszug mit CO_2-haltigem Wasser zwar mehr Pflanzennährstoffe enthält als die späteren Auszüge, daß jedoch mit dem zweiten und dritten Auszuge bei Anwendung stets gleicher Wassermengen hinsichtlich der Menge der gelösten Stoffe eine beinahe unveränderliche Größe erreicht wird, welche mit der chemischen Konstitution des Bodens und seinem Gehalt an adsorbierten Nährstoffen, sowie mit der länger anhaltenden Fruchtbarkeit desselben im Zusammenhang zu stehen scheint.

Gefäßes stehen, gießt nach Verlauf dieser Zeit abermals 4000 ccm ab und wiederholt diese Behandlung zum 3. und 4. Male oder nach Umständen noch öfter.

Von dem Filtrat dient ein aliquoter Teil, etwa 1000 ccm = 250 g Boden, zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile, wie sie weiter unten für die salzsauren Auszüge beschrieben ist.

Erscheint auch die Bestimmung der in essigsäurehaltigem Wasser löslichen Bodenbestandteile erwünscht, so werden ebenfalls 1500 g Boden mit 6000 ccm Wasser von 1, 2 oder 5 % Essigsäuregehalt behandelt, hiervon ebenfalls 4000 ccm abfiltriert und je nach dem Gehalt 500 ccm oder 1000 ccm zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile verwendet.

Vielfach werden jetzt auch zur Bestimmung der leichtlöslichen Bodennährstoffe 1%- oder 2%-ige Zitronensäure und andere Lösungsmittel angewendet (vergl. weiter unten unter Abschnitt VI Anhaltspunkte zur Beurteilung der Güte eines Bodens).

b) Behandlung des Bodens mit kalter konzentrierter Salzsäure. 450 g lufttrockner Boden werden in einer mit Glasstöpsel versehenen, hinreichend geräumigen Flasche mit 1500 ccm konzentrierter reiner Salzsäure von 1,15 spezifischem Gewicht übergossen und damit unter häufigem Umschütteln 48 Stunden[1]) lang bei gewöhnlicher Temperatur (14—18°) in Berührung gelassen. Hierauf werden von der Flüssigkeit 1000 ccm entsprechend 300 g Boden abfiltriert und aliquote Teile des Filtrats (je 200 ccm entsprechend 60 g Boden, oder für die Bestimmung der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Alkalien auch die doppelte Menge[2])) zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile verwendet.

c) Behandlung des Bodens mit heisser konzentrierter Salzsäure. 150 g lufttrockner Boden[3]) werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 ccm konzentrierter reiner Salzsäure von 1,15 spezifischem Gewicht übergossen, unter häufigem Umschütteln der ganzen Masse bis zum Kochen erhitzt, genau eine Stunde lang im Kochen erhalten, hierauf mit etwa dem doppelten Volumen heißen Wassers verdünnt und nach kurzem Stehen durch ein hinreichend großes, in seinem unteren Teile doppeltes Filter filtriert. Der ungelöste Rückstand wird im Kolben noch 3-mal mit heißem Wasser behandelt, dann unter Umschütteln, so daß auch die gröberen Teile gleichzeitig mit aus dem Kolben gespült werden, aufs Filter[4]) gebracht und noch weiter bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion mit heißem Wasser behandelt.

Um das Abscheiden von schleimiger organischer Substanz im Filtrat zu vermeiden, setzt man gleich anfangs zu der Salzsäure zweckmäßig etwas Salpetersäure.

Das Gesamtfiltrat (salzsaure Lösung und Waschwasser) wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedunstet und auf 1000 ccm gebracht. Hiervon dienen 200 ccm = 30 g Boden (oder für die Bestimmung der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Alkalien auch die doppelte Menge) zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile.

---

[1]) F. Wohltmann empfiehlt (Journ. f. Landw. 1896, 44, 211), in den ersten 12 Stunden stündlich umzuschütteln, 12 Stunden stehen zu lassen, dann wiederum 12 Stunden stündlich umzuschütteln, abermals 12 Stunden stehen zu lassen und dann wie oben zu filtrieren usw.

[2]) Bei kalkreichen Böden nimmt man zur quantitativen Bestimmung des Kalkes entsprechend weniger.

[3]) Bei kalkreichen Bodenarten und Gesteinen verwendet man hierzu den Rückstand von der Behandlung mit kalter Salzsäure; in diesem Falle wird die ganze kalte salzsaure Flüssigkeit abfiltriert, der Rückstand ausgewaschen und mit heißer Salzsäure weiter behandelt.

[4]) Zur Beschleunigung der Filtration kann man auch die feinsten Teile des Rückstandes mit heißem Wasser abschlämmen, den gröberen Sand erst aufs Filter bringen und auf diesen die feinsten Teile gießen.

Untersuchung der saueren Lösungen.

Die Untersuchung der vorstehenden Lösungen (mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit kalter und heißer Salzsäure) auf die einzelnen Bestandteile erfolgt übereinstimmend nach folgenden empfehlenswerten Verfahren:

α) Bestimmung der gelösten Kieselsäure (und Zerstörung des Humus). Die obigen salzsauren oder salzsauer gemachten Lösungen werden auf dem Wasserbade in einer glasierten Porzellanschale zur Trockne verdampft, indem man gegen Ende etwas konz. Salpetersäure zusetzt, um die organischen Substanzen sowie Eisenoxydul zu oxydieren. Den trockenen Rückstand feuchtet man nochmals mit konzentrierter Salpetersäure an und dampft abermals zur Trockne ein. Zur Verjagung der Salpetersäure feuchtet man wieder mit Salzsäure an, verdunstet diese erst auf dem Wasserbade, erwärmt den Trockenrückstand eine Zeit lang im Luftbade und nimmt schließlich mit heißem salzsäurehaltigen Wasser auf. Die unlöslich gewordene Kieselsäure wird abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird zur Bestimmung der sonstigen Bestandteile verwendet.[1]

β) Bestimmung des Eisenoxyds, der Tonerde und Phosphorsäure. 1. Bestimmung der Gesamtmenge derselben. Die von der Kieselsäure abfiltrierte Flüssigkeit entsprechend 30 oder 60 oder 250 g Boden wird nach und nach mit kleinen Mengen von kohlensaurem Natrium annähernd neutralisiert, bis eine schwache Trübung entsteht, dann macht man die Lösung unter Umrühren durch einige Tropfen Salzsäure wieder klar, erhitzt bis zum Kochen, fügt einen Überschuß von essigsaurem Natrium hinzu und setzt das Kochen eine Zeit lang fort, um die ganze Menge des Eisenoxyds und der Tonerde als basisch-essigsaure Salze bezw. Phosphate abzuscheiden.

Um jede Spur Mangan von dem Eisenoxyd usw. zu trennen, löst man den abfiltrierten Niederschlag in Salzsäure wieder auf und fällt nochmals wie vorhin mit essigsaurem Natrium, filtriert, wäscht gut aus und vereinigt beide Filtrate, sowie die Waschwässer.

Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 2 Teile geteilt; die eine Hälfte wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und als $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ gewogen.

F. Wohltmann[2]) verfährt nach dem Glaserschen Verfahren, wie es später unter „Untersuchung von Düngemitteln" angegeben wird.

2. Bestimmung des Eisenoxyds. Man bringt die schwefelsaure Lösung in einen Glaskolben, leitet einige Zeit Kohlensäure über die Flüssigkeit, um die Luft zu verdrängen, und reduziert[3]) das Eisenoxyd unter Zusatz von schweflig-

---

[1]) Da bei sehr humusreichen Bodenarten die organischen Substanzen durch das Abdampfen mit Königswasser nur unvollkommen zerstört werden, die letzteren aber die Fällung der Hydrate, wie auch der Phosphate des Eisenoxyds und der Tonerde beeinträchtigen, so wird die zur Verwendung kommende Lösung in einer Platinschale fast zur Trockne gebracht, dann mit reiner Kalilauge bis zum starken Vorwalten versetzt, das Ganze unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium und Salpeter zur Trockne verdampft und bis zur Zerstörung der organischen Substanzen geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgeweicht, die Lösung in einen Kolben abgegossen, das in Wasser Unlösliche — nachdem man es in ein Glas- oder Porzellangefäß gebracht hat — mit Salzsäure bis zur Lösung erwärmt und beide Lösungen vereinigt. Man bestimmt in der einen Hälfte Eisenoxyd, Tonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, in der anderen Hälfte die Phosphorsäure. Schwefelsäure und Alkalien werden in der nach oben unter *α* vorbereiteten Lösung bestimmt.

[2]) Journ. f. Landwirtschaft 1896, **44**, 211.

[3]) In der Flüssigkeit darf hierbei keine Spur von Salpetersäure zugegen sein (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1867, **6**, 116).

saurem Natrium oder besser mit reinem Zink bezw. Zink-Kupfer usw. (vergl. S. 19) zu Oxydul, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit titrierter $^1/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung bestimmt wird.

Bei Anwendung von schwefligsaurem Natrium muß, nach erfolgter Reduktion des Eisenoxyds, die Flüssigkeit so lange gekocht werden, bis der Überschuß der schwefligen Säure vollständig entfernt ist, bevor der Eisengehalt mittels der titrierten Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden kann. — Die reduzierte Lösung darf keine Reaktion mit Rhodankalium geben.

Um den Titer der Kaliumpermanganatlösung festzustellen, löst man entweder 1 g feinen, mit Schmirgelpapier blank geputzten weichen Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure oder auch eine entsprechende Menge von Mohrschem Salz (kristallisiertes schwefelsaures Ferro-Ammonium, welches genau $^1/_7$ seines Gewichtes an metallischem Eisen enthält) in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure auf, wobei man durch einen Strom von Kohlensäuregas den Zutritt der atmosphärischen Luft abhält.

Bei den wässerigen Auszügen bezw. den mit kohlensäurehaltigem Wasser erhaltenen Auszügen wird nicht direkt $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ zusammen gefällt, wie (in β 1) beschrieben, sondern man versetzt mit einem kleinen Volumen von sehr verdünnter, genau titrierter Eisenchloridlösung, erwärmt dann und fällt durch schwache Übersättigung mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen auf dem Filter sofort wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak abermals aus dieser Lösung ausgeschieden, gut ausgewaschen, nach dem Trocknen und Glühen gewogen. Die Menge des in Form von Eisenchlorid zugesetzten Eisenoxyds wird in Abzug gebracht. Der gewogene Rückstand wird in rauchender Salzsäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft, die trockne Masse bis zum Verschwinden des Chlorgeruches mit Salpetersäure behandelt und zur Bestimmung der Phosphorsäure unter Anwendung von molybdänsaurem Ammon (nach β 3) benutzt.

Die Menge des im wässerigen Auszug der Ackererde enthaltenen Eisenoxyds und der Tonerde ist meist so unbedeutend, daß es kaum nötig sein dürfte, diese Stoffe quantitativ zu ermitteln (ausgenommen jedoch, wenn der zu untersuchende Boden eine saure und stark humose Beschaffenheit besitzt oder sonstwie Eisenoxydulverbindungen vermutet werden); man wird daher häufig den Ammoniak-Niederschlag nicht zu glühen und zu wägen brauchen, sondern ihn sofort in Salpetersäure auflösen und zur Bestimmung der Phosphorsäure verwenden können. Der Zusatz von Eisenchlorid zu der betreffenden Flüssigkeit erfolgt, um sicher zu sein, daß die ganze Menge der etwa vorhandenen Phosphorsäure in den Ammoniak-Niederschlag übergeht; sollte in einzelnen Fällen schon durch Wasser eine nicht unbedeutende Menge Eisen aus dem Boden gelöst worden sein, dann ist ein weiterer Zusatz von Eisen unnötig. Eine wiederholte Auflösung des Ammoniak-Niederschlages in Salzsäure muß vorgenommen werden, weil der erst entstehende Niederschlag leicht eine kleine Menge von Schwefelsäure und namentlich von kohlensaurem Calcium enthalten kann, ein Zusatz von Essigsäure aber bezüglich der später in derselben Flüssigkeit vorzunehmenden Alkali-Bestimmung mit Unbequemlichkeiten verbunden ist.

R. Sachße und A. Becker schlagen zur Bestimmung des freien Eisenoxyds im Boden folgendes Verfahren[1]) vor: Die Substanz wird mit 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 3 g Cyankalium versetzt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet; das gebildete Schwefeleisen setzt sich mit Cyankalium in Ferrocyankalium um. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade (zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes) wird filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert, in einer Platinschale eingedampft und geglüht. Der Rückstand wird wieder gelöst und wie üblich das Eisen mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

3. Bestimmung der Phosphorsäure. Eine gleichgroße, 30 oder 60 oder 250 g Boden entsprechende Menge der ursprünglichen Lösung wird, wie unter

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1895, 45, 419.

α angegeben ist, behandelt und die nach dem Abscheiden der Kieselsäure erhaltene salzsaure Lösung eingedampft, mit Salpetersäure aufgenommen und wieder eingedampft und diese Behandlung noch 2-mal wiederholt; schließlich wird der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon gefällt. Man läßt 6—12 Stunden lang bei einer Temperatur von 40—60° stehen und verfährt dann weiter, wie bei Düngemitteln (weiter unten) angegeben ist.

Indem man von der Gewichtsmenge unter β 1 das unter β 2 bestimmte Eisenoxyd (Fe_2O_3), sowie die Hälfte der hier unter β 3 bestimmten Phosphorsäure (P_2O_5) abzieht, erhält man die Menge der Tonerde (Al_2O_3).

Man kann auch die von der Kieselsäure befreite Lösung vor der Phosphorsäurefällung von den Hauptmengen des Eisens befreien, indem man die salzsaure Lösung in einen Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, dann die Flamme entfernt und so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natrium zusetzt, bis diese Flüssigkeit fast ganz entfärbt ist. Hierauf wird gekocht, bis der Geruch nach Schwefliger Säure verschwunden ist, die noch vorhandene freie Salzsäure mit kohlensaurem Natrium beinahe gesättigt, kurz aufgekocht, sodann einige Tropfen Chlorwasser zugesetzt und mit essigsaurem Natrium gefällt. Der dadurch gebildete Niederschlag enthält sehr wenig Eisenoxyd, dagegen Tonerde und die ganze Menge der vorhandenen Phosphorsäure. Dieser Niederschlag wird dann in wenig Salpetersäure gelöst und weiter wie oben behandelt.

Die vorherige Abscheidung des Eisenoxyds ist unter Umständen zu empfehlen, weil große Mengen Eisenoxyd neben geringen Mengen Phosphorsäure die Fällung der letzteren mit Molybdänlösung beeinträchtigen.

M. Märcker wendet folgendes einfache und schnelle Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure an, wenn es sich um Ermittelung dieser allein handelt:

25 g Boden werden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, die Lösung wird nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon werden 100 ccm = 5 g Boden zur Fällung verwendet; dieselben werden mit Ammoniak übersättigt, wieder schwach angesäuert, nach dem Erkalten mit 50 ccm Zitratlösung (vergl. unter „Lösungen" No. 12 am Schluß) und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt, $^1/_2$ Stunde mittels Rührapparates umgerührt und erst nach 24—48-stündigem Stehen abfiltriert.

γ) Bestimmung des Mangans. In der von dem Eisenoxyd-Tonerde-Niederschlage abfiltrierten schwach essigsauren Flüssigkeit wird, nachdem dieselbe etwas, aber nicht zu stark eingedampft worden ist, das etwa vorhandene Mangan ermittelt, indem man unter gelindem Erwärmen entweder unterchlorigsaures Natrium oder Bromlauge zusetzt oder Chlorgas oder Bromgas durch die auf 60—70° erhitzte Flüssigkeit bis zur Sättigung derselben hindurchleitet.

Die Flüssigkeit darf bei Anwendung von Chlor- oder Bromgas natürlich keine Spur von Ammonsalz enthalten (wegen Bildung von Chlor- bezw. Bromstickstoff!). Wendet man unterchlorigsaures Natrium oder auch eine Auflösung von Brom in Natronlauge (Bromlauge) an, so kann durch den Zusatz eine Neutralisation der Säure stattfinden; es ist alsdann ein weiterer Zusatz von Essigsäure erforderlich und zu beachten, daß die Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt.

Das Mangan wird durch Chlor usw. als voluminöses, braunschwarzes Superoxyd ($MnO_2 . H_2O$) ausgeschieden; man filtriert dasselbe ab, wäscht gut aus, löst es nach dem Trocknen möglichst vollständig von dem Filter ab, verbrennt das letztere und behandelt das Ganze mit Salzsäure. Die so dargestellte Lösung wird, nachdem die Salzsäure größtenteils verdampft worden ist, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Ammon schwach übersättigt, sodann 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen gelassen, hierauf das ausgefällte kohlensaure Mangan abfiltriert, mit

heißem Wasser ausgewaschen, nach dem Verbrennen des Filters bis zum gleichbleibenden Gewicht des Rückstandes geglüht und dieser als Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) in Rechnung gebracht.

Bei Anwendung von kohlensaurem Natrium anstatt des kohlensauren Ammons muß man Filtrat und Waschflüssigkeit zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und die hierbei ungelöst bleibenden Flocken von Manganoxyd auf einem besonderen Filter sammeln, auswaschen und mit dem Hauptniederschlag glühen; die geglühte Masse ist dann noch mit siedendem Wasser wiederholt auszuziehen, auf einem kleinen Filter auszuwaschen und wiederum zu glühen, bis das Gewicht unveränderlich bleibt.

Am bequemsten fällt man das Mangan mit Bromluft.[1]) Ein durch ein Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche, auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch eine möglichst kurze Gummischlauchverbindung und durch eine in doppelt durchbohrtem Kautschukstöpsel steckende Glasröhre in die sehr stark ammoniakalisch[2]) gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in einem großen Erlenmeyer-Kolben befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittels einer Rohrleitung ins Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlages sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein verteiltem Niederschlage erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muß nach der Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Überschuß von Ammoniak hinzu; dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan ein etwa 15—20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält, und läßt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Brom austreibt; auch wird hierdurch der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtriert dann, wäscht mit kaltem Wasser aus und verfährt mit dem Mangansuperoxyd weiter, wie oben angegeben ist.

Auch kann man das Mangan in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd fällen.

δ) Bestimmung des Kalkes. Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrierte Flüssigkeit erhitzt man bis zum Sieden, neutralisiert (wenn das Mangan aus sauerer Lösung gefällt worden ist) mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon in der Siedehitze, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und wägt denselben entweder:

1. als kohlensaures Calcium ($CaCO_3$), indem man das oxalsaure Calcium über einem gewöhnlichen Bunsenschen Brenner verbrennt. Das so gebildete kohlensaure Calcium verliert beim schwachen Glühen keine Kohlensäure. Zur Sicherheit wird dasselbe jedoch mit kohlensaurem Ammon behandelt, indem man kleine Stückchen davon in den Tiegel wirft und bei aufgelegtem Deckel erhitzt, bis das Gewicht des kohlensauren Calciums nach wiederholter Behandlung unverändert bleibt; oder

2. als schwefelsaures Calcium ($CaSO_4$). Man setzt zweckmäßig schon zu dem oxalsauren Calcium die Schwefelsäure zu und glüht dann nach dem Verbrennen des Filters den Rückstand, setzt nochmals etwas Schwefelsäure zu und glüht aber-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1883, 22, 520.

[2]) Das hierzu verwendete Ammon muß vollständig kohlensäurefrei sein.

mals. Auch läßt sich das kohlensaure Calcium durch Erhitzen mit schwefelsaurem Ammon bequem in das Sulfat umwandeln; oder am einfachsten

3. als Calciumoxyd (CaO). Man glüht einfach das oxalsaure Calcium im bedeckten Tiegel auf dem Gebläse bis zum gleichbleibenden Gewicht, je nach der Menge 15—30 Minuten.

Wenn neben dem Kalk ziemlich viel Magnesia zugegen ist, so muß man das oxalsaure Calcium auf dem Filter in Salzsäure lösen und aus dieser Lösung unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon durch Übersättigen mit Ammoniak nochmals fällen;[1]) die Filtrate von beiden Fällungen werden sodann miteinander vereinigt.

F. Wohltmann[2]) bestimmt den Kalk als Calciumsulfat; 50 ccm des salzsauren Filtrates = 15 g Boden werden in ein Becherglas gebracht, 25 ccm konz. Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt, nach dem Erkalten der Flüssigkeit 150 ccm 95 %-iger Alkohol zugegeben, umgerührt, 24 Stunden stehen gelassen und das ausgefällte Calciumsulfat in gewohnter Weise zur Wägung gebracht.

ε) Bestimmung der Magnesia. Das Filtrat von oxalsaurem Calcium wird, wenn nötig, etwas eingeengt, sodann in der erkalteten Lösung die Magnesia mit phosphorsaurem Natrium oder nach Mohr[3]) besser mit phosphorsaurem Natrium-Ammonium gefällt. Durch tüchtiges Umrühren beschleunigt man die Fällung, setzt dann noch $^1/_3$ des Volumens Ammoniak von 0,96 spezifischem Gewicht hinzu und läßt 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Sodann wird filtriert, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Teil Ammoniak von 0,96 spezifischen Gewichts und 3 Teile Wasser) ausgewaschen, getrocknet, erst über gewöhnlicher Flamme das Filter weiß gebrannt, dann 5 Minuten im Gebläse geglüht und als pyrophosphorsaures Magnesium ($Mg_2P_2O_7$) gewogen.

Wenn in dem geglühten pyrophosphorsauren Magnesium noch kohlige Teilchen vorhanden sind, so können diese unter Anwendung von etwas Salpetersäure oder salpetersaurem Ammon entfernt werden, wobei man aber anfangs sehr gelinde und vorsichtig erhitzen muß.

Bei den wässerigen Bodenauszügen werden, wenn in der Gesamtlösung alle Bestandteile bestimmt werden sollen, die Filtrate des Ammoniak-Niederschlags (Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5) nebst Waschwasser vereinigt und daraus unter Erwärmen der Flüssigkeit in der Siedehitze der Kalk mit reinem oxalsauren Ammon ausgefällt. Nach der Abscheidung des Kalkes wird die Flüssigkeit durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen gebracht, hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und durch Chlorbaryumlösung die vorhandene Schwefelsäure kochend gefällt, der Niederschlag jedoch erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat sättigt man mit Ammoniak und versetzt mit kohlensaurem Ammon, erwärmt mäßig, entfernt den gebildeten Niederschlag, dampft das Filtrat zur Trockne ein und behandelt den Rückstand behufs Trennung der Magnesia von den Alkalien, wie unter ζ 2 angegeben ist.

Die nach der Behandlung des schwach geglühten Rückstandes mit Oxalsäure usw. erhaltene, durch Wasser nicht gelöste Substanz wird mit Salzsäure behandelt, aus der Lösung die noch vorhandenen kleinen Mengen von Baryt mit Schwefelsäure abgeschieden, dann mit Ammoniak übersättigt (vielleicht Spuren von Tonerde), mit ein wenig oxalsaurem Ammon versetzt (vielleicht Spuren von Kalk) und endlich durch phosphorsaures Natrium die vorhandene Magnesia gefällt.

Aus dem letzten Niederschlag berechnet man, nach dem Auswaschen desselben mit ammoniakhaltigem Wasser, Glühen und Wägen, die Menge der Magnesia. Der durch kohlensaures Ammon gebildete Niederschlag ist ebenfalls nach Auflösen in Salzsäure, Abscheiden des Baryts mit Schwefelsäure usw. auf Magnesia zu prüfen.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1868, **7**, 310.
[2]) Journ. f. Landw. 1896, **44**, 211.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1873, **12**, 36.

ζ) Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. Hierzu nimmt man einen 3. ten Anteil der ursprünglichen Lösung, welche zunächst wie unter α behandelt wird. Die nach Filtration der abgeschiedenen Kieselsäure erhaltene salzsaure Lösung dient:

1. Zur Bestimmung der Schwefelsäure. Man macht die Lösung zuerst ammoniakalisch, sodann wieder salzsauer (Anwesenheit von Clorammonium begünstigt das rasche Absetzen des schwefelsauren Baryums), erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit heißer Chlorbaryumlösung, erhält noch einige Zeit im Kochen und läßt 12—24 Stunden[1]) in der Wärme stehen, filtriert, wäscht anfangs mit warmem salzsäurehaltigen Wasser, dann bloß mit warmem destillierten Wasser gut aus, trocknet, glüht und wägt.

Das schwefelsaure Baryum (das Filter ist für sich zu verbrennen) wird nach dem Glühen mit Salpetersäure angefeuchtet und nach dem Verdunsten derselben nochmals geglüht. Der Rückstand darf nicht alkalisch reagieren; ist dieses der Fall, so wird er mit verdünnter Salzsäure behandelt, der salzsaure Auszug fast bis zur Trockne eingedampft und daraus nach Zusatz von Wasser durch Zusatz von Chlorbaryum noch kleine Mengen von schwefelsaurem Baryum abgeschieden.[2])

2. Zur Bestimmung der Alkalien. Die von dem schwefelsauren Baryum abfiltrierte Flüssigkeit fällt man unter Erwärmen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon,[3]) erwärmt längere Zeit, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Das Filtrat bringt man entweder am besten in eine große Platinschale oder, wenn diese nicht vorhanden, in eine glasierte Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein; die trockene Masse wird in letzterem Falle mittels eines Platinspatels in eine kleinere Platinschale gebracht und über freier Flamme vorsichtig geglüht. Man läßt die Platinschale erkalten, spült mit heißem Wasser die noch in der Porzellanschale verbliebenen Reste in erstere hinein, setzt etwas kalifreie Oxalsäure zu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Der gut getrocknete Rückstand wird vorsichtig und anhaltend geglüht, um die überschüssige freie Oxalsäure zu verjagen, sowie die oxalsauren Salze in Karbonate überzuführen. Auf diese Weise werden die Magnesia, sowie die noch vorhandenen kleinen Mengen von Kalk, Baryt und Mangan, Tonerde usw. von den Alkalien getrennt. Der Glührückstand wird mit wenig heißem Wasser aufgenommen, filtriert, quantitativ ausgewaschen, das Filtrat nochmals mit Oxalsäure in der Platinschale eingedampft, hinreichend geglüht, wieder mit wenig heißem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Darauf wird das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, in einer vorher gereinigten, ausgeglühten und gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand vorsichtig schwach geglüht und als Gesamt-Chloralkalien gewogen.

---

[1]) Bei geringen Mengen Schwefelsäure in Böden bedarf es langer Zeit zur Abscheidung des Baryumsulfats. Bei eisenreichen Böden empfiehlt sich, das Eisenoxyd erst durch Ammoniak abzuscheiden und aus dem mit Salzsäure wieder angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure zu fällen.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1870, **9**, 52.

[3]) Dieser Niederschlag kann in Salzsäure gelöst und zur Wiederholung der P_2O_5-Bestimmung benutzt werden. Wenn größere Mengen Kalk vorhanden sind, so fällt man zunächst nur mit Ammoniak in geringem Überschuß und verwendet den dadurch gebildeten Niederschlag zur Wiederholung der Phosphorsäurebestimmung, während alsdann erst in dem Filtrat hiervon unter Erwärmen desselben Kalk und Baryt durch kohlensaures Ammon, unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon, abgeschieden werden.

Statt der freien Oxalsäure kann man auch oxalsaures Ammon verwenden. Selbstverständlich muß die Oxalsäure chemisch rein und frei von Alkalien sein. Zur Gewinnung solcher Oxalsäure läßt man die heiß gesättigte wässerige Lösung der im Handel vorkommenden Oxalsäure, die häufig Kali enthält, unter fortwährendem Umrühren erkalten und das so erhaltene feinkörnige Kristallpulver zwischen Fließpapier schnell abtrocknen.[1]

Noch sicherer wird nach Stolba jede Spur von Alkali entfernt, wenn man die Oxalsäure in 10—15-prozentiger siedender Salzsäure löst, die Flüssigkeit unter Umrühren erkalten läßt, die ausgeschiedenen kleinen Kristalle mit wenig Wasser auswäscht und aus reinem Wasser umkristallisiert.

Nach dem Wägen der Chloralkalien werden diese in Wasser gelöst, falls die Lösung schwach trübe ist, filtriert, mit genügend Platinchlorid versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand darf nicht mehr nach Salzsäuregas riechen. Man gibt 1—2 Tropfen destilliertes Wasser hinzu, übergießt mit Äther-Alkohol (1 : 3) und filtriert die Flüssigkeit, welche deutlich gefärbt sein muß, durch ein ausgewaschenes, vorher bei 130° getrocknetes Filter, wäscht mit Äther-Alkohol aus, bis der Äther-Alkohol nicht mehr gelblich, sondern farblos abläuft, läßt dann den Äther-Alkohol des Filters an der Luft verdunsten, trocknet bei 130° und wägt.

Das Kaliumplatinchlorid kann anstatt auf einem gewogenen Filter auch im Goochschen Tiegel nach Neubauer gesammelt und gewogen werden; indem man nachher das Kaliumplatinchlorid mit heißem Wasser auswäscht und den Tiegel nach dem Trocknen zurückwägt, erhält man das vorhanden gewesene Kaliumplatinchlorid.

Aus dem gewogenen Kaliumplatinchlorid wird durch Multiplikation mit 0,306 das Chlorkalium berechnet, dieses von den Gesamt-Chloralkalien abgezogen und so das vorhandene Chlornatrium und daraus durch Multiplikation mit 0,531 das Natron (Na_2O) gefunden. Kaliumplatinchlorid $\times$ 0,194 = Kali (K_2O). Soll das Natrium nicht bestimmt werden, sondern nur das Kalium, so wird die nach dem Glühen mit Oxalsäure erhaltene wässerige Lösung nicht erst in einer Platinschale zur Trockne verdampft, sondern direkt mit Platinchlorid oder Überchlorsäure (vergl. unter Düngemittel) versetzt und dann (wie vorgeschrieben) weiter behandelt.

In letzterem Falle, und wenn der Boden nur geringe Mengen Schwefelsäure enthält, kann man nach dem Vorschlage von J. Hasenbäumer[2]) auch in folgender Weise verfahren:

Die salzsaure Lösung des Bodens wird in einer Porzellanschale eingedampft, mit Wasser aufgenommen und in eine Platinschale gebracht. Man setzt etwas Ammoniak und Ammoniumkarbonat zu und verdampft zur Trockne. Den Trockenrückstand erhitzt man über einem Pilzbrenner ganz schwach, bis die Ammoniumsalze verjagt und die organischen Stoffe zerstört sind. Der Glührückstand wird einige Zeit mit heißem Wasser behandelt, filtriert und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure direkt mit Überchlorsäure oder mit Platinchlorid gefällt.

Anmerkung. Das Verfahren beruht darauf, daß das Ferrihydroxyd, wenn es schwach geglüht bezw. bis auf 200° erhitzt wird, kein Kali mehr festhält (adsorbiert), also alsdann sehr leicht mit wenig Wasser sich auswaschen läßt.

2. Aufschließung des Rückstandes von der Behandlung mit heißer konzentrierter Salzsäure durch konzentrierte Schwefelsäure.

Der Rückstand von der Behandlung mit heißer konzentrierter Salzsäure wird an der Luft unter Bedecken mit Filtrierpapier trocknen gelassen, darauf tunlichst

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1874, **13**, 50.

[2]) Chem.-Zeitung 1904, **28**, 210.

vollständig vom Filter abgetrennt, das letztere für sich verbrannt, die Asche zu dem lufttrocknen Rückstande gegeben und das Ganze gewogen. Darauf wird sorgfältig gemischt und hiervon $^1/_5$ zur Aufschließung mit konzentrierter Schwefelsäure abgewogen.

Angenommen, die angewendeten 150 g ursprünglichen lufttrocknen Bodens hätten 141,25 g in heißer Salzsäure unlöslichen lufttrocknen Rückstand ergeben, so werden hiervon 28,25 g abgewogen; diese entsprechen dann 30 g des ursprünglichen Bodens. Berechnet man jetzt die untersuchten Ergebnisse der Schwefelsäure-Aufschließung nicht für 28,25 g, sondern für 30 g, so erhält man die Ergebnisse direkt in Prozenten des ursprünglichen Bodens.[1])

Vorstehende Menge wird in einer hinreichend großen Platinschale durch einen Platinspatel mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt, die Schwefelsäure, wie bereits S. 19 unter 7b angegeben ist, in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt, so daß das Verdampfen etwa 6 Stunden in Anspruch nimmt und bis der Rückstand die Form eines trocknen und lockeren Pulvers angenommen hat; die Behandlung wird bei tonreichen Böden zum 2. und 3. ten Male wiederholt. Der von Schwefelsäure tunlichst befreite Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, gekocht, filtriert, ausgewaschen und auf 500 ccm gebracht. Im Rückstande befinden sich die aus Ton abgeschiedene Kieselsäure + Sand und Silikate, in Lösung die aufgeschlossenen Basen (Tonerde, Kalk, Kali usw.).

a) Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselsäure. Die durch konzentrierte Schwefelsäure aufgeschlossene Kieselsäure des Tones läßt sich auf zweierlei Weise, nämlich indirekt und direkt bestimmen.

α) Indirekte Bestimmung. Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht und gewogen, darauf in eine geräumige, glasierte Porzellanschale (oder besser große Platinschale) gebracht, mit einer hinreichenden Menge von Natriumkarbonat unter Zusatz von etwas Natronlauge 2 Stunden ausgekocht, mit warmem Wasser verdünnt, absitzen gelassen, filtriert, ausgewaschen,[2]) getrocknet, geglüht und wieder gewogen. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Wägung gibt die Menge der aufgeschlossenen Kieselsäure des Tones,[3]) der Rückstand die Menge Quarzsand und Silikate.

[1]) Auf diese Weise umgeht man die lästige Umrechnung, welche erfolgen muß, wenn man die gefundenen Ergebnisse erst in Prozenten des Salzsäurerückstandes berechnet; es muß alsdann in dem letzteren sowohl eine Bestimmung des Wassers wie Glühverlustes vorgenommen werden, um die wirkliche, durch Salzsäure gelöste Menge Stoffe zu erhalten und darnach die für die Schwefelsäure-Aufschließung gefundenen Ergebnisse auf ursprünglichen Boden umzurechnen.

[2]) Es empfiehlt sich, nach vollständigem Auswaschen des Alkalis, das Filter einmal mit verdünnter warmer Salzsäure zu füllen und darauf noch einige Male mit Wasser nachzuwaschen.

[3]) Diese Menge schließt auch noch die durch heiße konzentrierte Salzsäure vorher löslich gemachte Kieselsäure mit ein; in den meisten Fällen ist letztere nur gering und beträgt etwa 0,1—0,3 %, so daß sie vernachlässigt und der Kieselsäure des Tones ohne erheblichen Fehler zugerechnet werden kann. Soll aber eine ganz genaue Bestimmung des Tones bezw. der Ton-Kieselsäure ausgeführt werden, so werden die abgewogenen 28,25 g des Salzsäure-Rückstandes erst mit einer Lösung von Natriumkarbonat ausgekocht, ausgewaschen und der Rückstand hiervon mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Zur Bestimmung der gelösten Kieselsäure wird wie unter a *β* verfahren uud diese Menge Kieselsäure für sich aufgeführt.

β) Direkte Bestimmung. Der ausgewaschene Rückstand wird direkt in eine geräumige, glasierte Porzellanschale (oder besser große Platinschale) gebracht, mit einer hinreichenden Menge von Natriumkarbonatlösung unter Zusatz von etwas Natronlauge 2 Stunden ausgekocht, filtriert und ausgewaschen; das Filtrat wird darauf mit Salzsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erhitzt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und die auf dem Filter gesammelte Kieselsäure nach dem Trocknen und Glühen gewogen.

Der Rückstand vom Auskochen mit der Lösung von Natriumkarbonat dagegen wird für sich getrocknet, geglüht und gewogen; er wird aufgehoben und dient zur weiteren Untersuchung auf Silikate durch Aufschließen mit Flußsäure (vergl. unter 3 S. 33).

b) Bestimmung der aufgeschlossenen Basen. *α*) Der Tonerde (und der Eisenoxyde). 100 ccm der obigen Lösung werden, nachdem etwa vorhandenes Eisenoxydul durch Kochen mit einigen Körnchen von chlorsaurem Kalium in Oxyd übergeführt ist, bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt, filtriert, ausgewaschen und der Niederschlag nach dem Trocknen geglüht und gewogen. In den meisten Fällen besteht derselbe, wenn der Boden vorher mit heißer konzentrierter Salzsäure behandelt wurde, aus fast reiner Tonerde und kann als solche in Rechnung gestellt werden.

Ist jedoch eine besondere Bestimmung des Eisenoxyds wünschenswert, so werden weitere 100 ccm der Lösung in derselben Weise behandelt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Lösung nach der Reduktion mit chemisch reinem Zink bezw. Zink-Kupfer usw. das Eisenoxydul wie oben S. 20 u. 26 bestimmt.

β) Bestimmung von Kalk und Magnesia. In dem Filtrat von der Ammoniak-Fällung wird der Kalk in bekannter Weise durch oxalsaures Ammon und im Filtrat hiervon die Magnesia mit Dinatriumphoshat gefällt. Die Menge an Kalk und Magnesia im Ton ist meistens nur gering.

γ) Bestimmung der Alkalien bezw. des Kalis. Da die Tone durchweg mehr oder weniger Alkalien, besonders Kali enthalten, so werden 200 ccm der obigen Lösung zum Kochen erhitzt und mit einer hinreichenden Menge von Chlorbaryum gefällt; man läßt absitzen und vollständig erkalten, versetzt dann gleich mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon,[1]) filtriert und verfährt zur Bestimmung der Alkalien, wie S. 30 angegeben ist. Für gewöhnlich genügt es, nur das Kali zu bestimmen. Die Gesamtmenge der gefundenen Bestandteile, also von aufgeschlossener Kieselsäure + Tonerde und Eisenoxyd + Kalk + Magnesia + Alkalien wird als Ton in Ansatz gebracht.

3. Aufschließung des von der Behandlung mit Schwefelsäure und Natriumkarbonat verbleibenden Rückstandes durch Flußsäure.

Der von der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure verbleibende und durch Kochen mit kohlensaurem Natrium von aufgeschlossener Kieselsäure befreite Rückstand (vergl. unter 2 a, S. 31) besteht fast ausschließlich aus Quarzsand und Silikaten; derselbe wird nach dem Trocknen und Einäschern des Filters geglüht, gewogen und darauf im Achatmörser fein zerrieben. Von dem gewogenen und fein zerriebenen Rück-

[1]) In der Kälte tritt zwischen schwefelsaurem Baryum und kohlensaurem Ammon, wenn die Flüssigkeit nur kurze Zeit steht, keine Wechselzersetzung ein.

stande dient $^1/_{10}$ oder, wenn der Boden reich an in Salzsäure und Schwefelsäure löslichen Bestandteilen ist und verhältnismäßig nur wenig Quarzsand + Silikate bezw. Silikate enthält, $^1/_5$ desselben zur Aufschließung mit Flußsäure.

Angenommen, die zum Aufschließen mit Schwefelsäure verwendeten 28,25 g (entsprechend 30 g des ursprünglichen Bodens) hinterlassen 24,3476 g Rückstand (Quarzsand + Silikate), so wägt man hiervon nach dem Zerreiben 2,4348 g ab. Da zum Aufschließen mit Schwefelsäure $^1/_5$ des Salzsäure-Rückstandes, zum Aufschließen mit Flußsäure $^1/_{10}$ des Schwefelsäure-Rückstandes verwendet wurde, so entspricht die für den Flußsäure-Aufschluß angewendete Substanzmenge $\frac{1}{5} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{50}$ der ursprünglich abgewogenen Bodenmenge von 150 g $= \frac{150}{50} = 3$ g Boden. Berechnet man wie unter 2 (S. 31) die gefundenen Ergebnisse, d. h. den Gehalt an Kali bezw. Feldspat nicht für die abgewogenen 2,4348 g, sondern für 3 g, so erhält man den Gehalt direkt in Prozenten des ursprünglichen Bodens und umgeht die lästige Umrechnung.

Das Aufschließen mit Flußsäure wird am besten mit flüssiger, d. h. gelöster Flußsäure oder mit einem Gemisch von Fluorammonium und Schwefelsäure ausgeführt, kann aber auch mit gasförmiger Flußsäure geschehen.

Im ersteren Falle bringt man obigen Rückstand in eine Platinschale, feuchtet ihn mit Wasser an und übergießt mit starker Flußsäure. Darauf bedeckt man die Schale und läßt unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel 2—3 Tage stehen, bis die Masse breiartig zergangen ist. Darauf wird zur Austreibung der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure unter mehrfachem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und letztere durch Erhitzen der Schale, indem man eine ganz kleine Flamme vom Rande aus einwirken läßt, verjagt. Die von überschüssiger Schwefelsäure befreite trockne Masse wird mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser aus der Schale aufgenommen, in ein Becherglas gespült und gekocht. Falls sich nicht alles löst, wird filtriert, der Rückstand in derselben Weise zum 2. oder 3. ten Male mit Flußsäure behandelt und die salzsaure Lösung zu der ersten gegeben.

Die Aufschließung mit gasförmiger Flußsäure erfolgt in der Weise, daß der obige Rückstand in einer Platinschale flach ausgebreitet, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und in besonders für diesen Zweck hergestellte Bleikästen (mit doppeltem Rand und Deckel) gestellt wird, auf deren Boden sich gepulverter, mit konzentrierter Schwefelsäure angerührter Flußspat befindet. Der bedeckte, gut schließende Bleikasten wird einige Tage — meistens genügen 2 bis 3 Tage zur Aufschließung von 3 bis 4 g — auf einer Temperatur von 50—70^0 gehalten, zeitweise geöffnet und dafür Sorge getragen, daß eine beständige Entwickelung von Flußsäure stattfindet. Nach 2—3 Tagen nimmt man die Platinschale heraus, verdampft vorsichtig die überschüssige Schwefelsäure und nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf; falls Substanz ungelöst bleibt, wird dieselbe abfiltriert, nach dem Trocknen und Glühen in derselben Weise zum 2. und nötigenfalls zum 3. ten Male behandelt.

Die salzsaure Lösung enthält die in den Feldspaten und sonstigen Silikaten vorhandenen Basen, nämlich: Tonerde (unter Umständen auch etwas Eisenoxydul und Manganoxydul), Kalk, Magnesia, Kali und Natron. In den meisten Fällen kommen nur Tonerde, Kali und Natron in Betracht, während die anderen Basen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind und nicht bestimmt zu werden brauchen. Die Bestimmung der Basen erfolgt nach den unter 2 b α und 2 b γ (S. 32) angegebenen Verfahren. Ist Kalk und Magnesia in größerer Menge vorhanden, so werden auch

diese quantitativ bestimmt, und ist in der Berechnung neben Kali- und Natronfeldspat auch auf Kalkfeldspat bezw. Magnesiaglimmer Rücksicht zu nehmen.

Man berechnet nämlich den gefundenen Gehalt an Kali auf Orthoklas bezw. Kalifeldspat nach dessen Konstitutionsformel, den gefundenen Gehalt an Natron, wenn derselbe mehr als $^1/_{10}$ des Kalis beträgt, desgl. auf Natronfeldspat (Albit), den Gehalt an Kalk und Magnesia, wenn er mehr als $^1/_{20}$ vom Gehalt an Kali und Natron beträgt,[1]) auf Kalkfeldspat bezw. Magnesiaglimmer.

Bei der Umrechnung können folgende Formeln und folgende prozentigen Gehalte als Grundlage dienen:

Kalifeldspat, Orthoklas	Natronfeldspat, Albit	Kalkfeldspat, Anorthit	Magnesiaglimmer
$(K_2Al_2Si_6O_{16}) =$	$(Na_2Al_2Si_6O_{16}) =$	$CaAl_2Si_2O_8 =$	$Mg_6Al_6Si_6O_{27} =$
$K_2O\,Al_2O_3(SiO_2)_6$	$Na_2O\,Al_2O_3(SiO_2)_6$	$CaO\,Al_2O_3(SiO_2)_2$	$(MgO)_6(Al_2O_3)_3(SiO_2)_6$
K_2O = 16,89 %	Na_2O = 11,82 %	CaO = 20,10 %	MgO = 29,80 %
Al_2O_3 = 18,43 „	Al_2O_3 = 19,56 „	Al_2O_3 = 36,82 „	Al_2O_3 = 25,50 „
SiO_2 = 64,68 „	SiO_2 = 68,62 „	SiO_2 = 43,08 „	SiO_2 = 44,70 „

Man multipliziert daher den gefundenen Gehalt

von	Kali	Natron	Kalk	Magnesia
mit	5,921	8,460	4,975	3,355,

um die entsprechenden Silikate zu erhalten.

Für gewöhnlich hat man es nur mit Kali- und Natronfeldspat in den Böden zu tun. Ist statt des Kalifeldspats Kaliglimmer anzunehmen, so ist zu berücksichtigen, daß dieser in reinem Zustande 13,0 % Kali, 38,2 % Tonerde, 44,6 % Kieselsäure und 4,2 % Wasser zu enthalten pflegt, folglich der Gehalt an Kali mit 7,692 multipliziert werden muß, um die Menge Kaliglimmer zu finden.

Sind neben größeren Mengen Kalk, Magnesia auch bedeutendere Mengen Eisenoxyd (als Eisenoxydul) gefunden worden, so können diese von Augit und Hornblende herrühren, und ist gegebenenfalls eine Umrechnung auf diese vorzunehmen; hierbei kann folgende prozentige Zusammensetzung dieser Silikate zugrunde gelegt werden:

	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	SiO_2
Augit . .	21,9 %	14,5 %	9,8 %	4,2 %	49,6 %.
Hornblende	13,0 „	13,2 „	17,0 „	5,8 „	51,0 „

Wenn die Aufschließung des Tones mit Schwefelsäure eine vollständige gewesen ist, so wird in dem mit Flußsäure aufgeschlossenen Rückstande nicht mehr Tonerde gefunden, als der aus dem Gehalt an Kali, Natron oder Kalk und Magnesia berechneten Menge Silikate entspricht. Verbleibt aber ein größerer Überschuß von Tonerde, so ist dieser mit der entsprechenden Menge Kieselsäure als „tonige Substanz" anzusehen, welche sich der aufschließenden Wirkung der Schwefelsäure entzogen hat; in diesem Falle nimmt man für den wasserfreien Ton $Al_2Si_2O_7$ = 46,1 % Tonerde und 53,9 % Kieselsäure an und berechnet darnach aus dem Überschuß an Tonerde durch Multiplikation mit 2,169 die Menge „tonige Substanz", welche der durch Schwefelsäure gefundenen Tonmenge hinzuzuzählen ist.

Die Aufschließung der Silikate kann nach den Vorschlägen von G. Jannasch und O. Heidenreich[2]) auch mittels Borsäure geschehen.

[1]) Geringere Mengen als $^1/_{10}$ vom Kali an Natron, bezw. $^1/_{20}$ vom Kali oder Natron an Kalk und Magnesia können als Bestandteile von Kali- bezw. Natronfeldspat herrührend angesehen werden.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1896, **12**, 208.

Erforderlich dazu ist eine alkalifreie Borsäure, die durch sorgfältiges 2—3-maliges Umkrystallisieren eines guten Handelspräparates erhalten, dann durch Glühen in kleinen Mengen (2—3 g) im Platintiegel entwässert und gepulvert wird. Von solcher Borsäure benutzt man auf je 1 g Silikat 3—4 g für leicht aufschließbare, 5—6 g für schwerer aufschließbare Silikate und 8 g für Feldspat. Man glüht 5—10 Minuten mit kleiner Flamme zur Vertreibung des vorhandenen Wassers und dann erst mit voller Flamme. Sobald die Masse ruhig fließt, glüht man noch einige Zeit mit gewöhnlichem Brenner und zuletzt auf dem Gebläse. Nach beendigter Aufschließung setzt man den bedeckten, glühend heißen Tiegel in ein mit kaltem Wasser umgebenes Tondreieck, bringt die sich leicht ablösende Schmelze in eine geräumige Platinschale und zersetzt die Schmelzmasse unter schwachem Erhitzen mit kochend heißem Wasser und Salzsäure.

Ist die Aufschließung vollständig gewesen, so lassen sich auf dem Boden der Platinschale nicht die geringsten harten Teilchen fühlen. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Flüssigkeit nach einiger Zeit infolge Ausscheidung von Siliciumhydroxyd gelatiniert; von da an muß bis zur vollständigen Trockne häufig umgerührt werden.

Die Entfernung der Borsäure geschieht mittels Salzsäuremethyläthers, den man dadurch erhält, daß man in eine mit einem geschliffenen Röhreneinsatz versehene dünnstrahlige Spritzflasche 250 ccm Methylalkohol gibt und durch das Spritzrohr unter Abkühlung 2—3 Stunden einen lebhaften Strom von Salzsäuregas leitet, welches vorher durch Wasch- bezw. Trockenflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium gegangen ist.

Mit der so erhaltenen Flüssigkeit übergießt man in Mengen von 60—70 ccm den Schmelzrückstand, erwärmt im Wasserbade, bis der Alkohol verjagt ist, und wiederholt dieses 3—4-mal, um alle Borsäure auszutreiben.

Die verbleibende Salzmasse wird nach dem vollständigen Trockenrühren mit dem Platinspatel 1 Stunde bei 110° getrocknet, der Trockenrückstand mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet, 10 Minuten lang stehen gelassen, darauf mit 75 ccm Wasser versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die unlösliche Kieselsäure abfiltriert und mit kochendem Wasser, dem man anfänglich auf dem Trichter verdünnte Salzsäure zutröpfelt, gründlich ausgewaschen. Das Filtrat muß nochmals eingedampft und in gleicher Weise behandelt werden, da 0,5—2,0 % Kieselsäure gelöst bleiben können, welche sonst später mit Tonerde und Eisen zusammen ausfallen würden.

Nach einigen Versuchen hierselbst scheint das Verfahren auch bei Böden trotz des hohen Gehaltes an Sand anwendbar zu sein, wenn man genügend große Mengen Borsäure anwendet.

4. Bestimmung des Quarzes.

Die Menge des Quarzes in dem Boden ergibt sich durch Differenz-Berechnung. Man addiert die in dem mit Flußsäure aufgeschlossenen Rückstande gefundene Menge von Tonerde, Kali, Natron usw., berechnet aus diesen nach vorstehenden Angaben die entsprechende Menge Kieselsäure, addiert diese ebenfalls hinzu und zieht die Summe von der zum Aufschließen verwendeten Menge Sand + Silikate ab; der Rest ist als „reiner Quarzsand“ anzusehen und in Rechnung zu stellen.

III. Bestimmung einzelner Bestandteile des Bodens.

1. Bestimmung des Humus. Dieselbe ist bereits S. 13 beschrieben. Es erübrigt, hier noch einige Verfahren zur Ermittelung der Beschaffenheit des Humus mitzuteilen. Dieselbe ergibt sich zum Teil schon aus dem Verhältnis, in welchem der Kohlenstoff zum Stickstoff steht; je enger bei mittlerem Humusgehalt (3—4 %) das Verhältnis ist, um so günstiger ist dies im allgemeinen. Das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zum Kohlenstoff kann von 1 : 5 bis 1 : 20 und selbst bis

1 : 40 schwanken; die weitesten Verhältnisse kommen meist nur bei einem sehr hohen Gehalt des Bodens an Humussubstanz, die engsten bei sehr geringer absoluter Menge derselben vor. Zu weiterer Kennzeichnung der Humussubstanz kann dienen:

a) Die mikroskopische Untersuchung der einzelnen Schlämmerzeugnisse, die Ermittelung des Glühverlustes der letzteren; hierdurch erhält man Aufschluß über den Grad der Zerteilung und Vermoderung des Humus.

b) Die Reaktion der Humussubstanz und des Bodens überhaupt. Man legt ein mäßig feuchtes Klümpchen Erde auf empfindliches blaues und rotes oder auch neutrales Lackmuspapier und beobachtet, ob im nächsten Umkreise der Erdprobe eine Farbenveränderung eintritt. Da aber die im Boden vorhandene freie Kohlensäure eine Rötung des Lackmuspapiers bewirken kann, so muß man das Lackmuspapier trocknen und sehen, ob die Rötung auch noch nach dem Trocknen sichtbar bleibt.

Eine saure Beschaffenheit des Humus deutet auf einen mangelhaften Luftzutritt zum Boden hin und ist stets als eine ungünstige Eigenschaft zu bezeichnen.

c) Zur Bestimmung freier Humussäure schüttelt Knop[1]) 100 g Erde mit 200 ccm einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Calcium, welche so bereitet und titriert ist, daß sie in dieser Menge 1 g CaO und die der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak enthält. Nach öfterem Umschütteln im Verlauf von 24 Stunden filtriert man, mißt einen Teil der ammoniakalischen Flüssigkeit ab und bestimmt darin den noch vorhandenen Kalk. Der fehlende Kalk ist, wie Knop bemerkt, fast ganz von der Humussubstanz des Bodens gebunden[2]) und drückt teils die vorhandene Menge, teils auch gewisse Eigenschaften desselben aus.[3])

d) Über das Verhalten des Humus gegen Sauerstoff und Bildung von Kohlensäure aus demselben vergl. unter „Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Bodens“ No. 12 S. 62.

e) Über die Menge der an Kalk gebundenen Humussubstanz erhält man annähernden Aufschluß, wenn man die Kohlensäure im ungeglühten und geglühten Boden bestimmt; dabei muß nach dem Glühen den Boden wiederholt mit kohlensaurem Ammon angefeuchtet und schwach geglüht werden bis zum Gleichbleiben des Gewichtes. Die Differenz im Kohlensäure-Gehalt vor und nach dem möglichst schwachen Glühen gibt annähernd die Menge des in humusartiger Verbindung ursprünglich vorhandenen Kalkes an.

2. Bestimmung der Kohlensäure. Über die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vergl. S. 15. Unter Umständen ist es auch — besonders für hygienische Untersuchungen — von Belang, die in der Bodenluft gasförmig vorhandene Menge Kohlensäure zu bestimmen, weil sie uns einen gewissen Maßstab für die Menge der organischen Stoffe im Boden und für die Größe der Zersetzungsvorgänge angibt. Man treibt für den Zweck in den Boden ein größeres zylinderförmiges Loch, versenkt darin mehrere Glas- oder Bleirohre von verschiedener Länge bis zur gewünschten Tiefe, läßt das Loch, wie es meistens geschieht, sich von selbst wieder zuziehen oder füllt dasselbe besser mit derselben ausgehobenen Erde wieder an und wartet einige Tage, bis sich alles ordentlich gesetzt hat. Dann verbindet man das Ende der etwa 15 cm über der Bodenfläche befindlichen

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1866, 8, 40.

[2]) Jedoch sind hierbei auch Ton und Eisenoxyd, sowie überhaupt diejenigen Stoffe, von denen die Absorptionsfähigkeit des Bodens abhängt, mehr oder weniger mit maßgebend.

[3]) Über die Bestimmung freier Humussäure vergl. auch unter „Untersuchung von Moorboden“.

Röhre (bezw. Röhren) mit einer Gasreinigungsflasche, worin sich konzentrierte Schwefelsäure befindet, und letztere weiter mit einer v. Pettenkoferschen Absorptionsröhre von 120 ccm Inhalt, welche mit titrierter Barytlauge gefüllt ist. Vor Beginn des Versuches wird etwa 1 l Luft mittels Aspiratoren ausgesaugt und dann erst die Absorptionsröhre eingeschaltet. Die Barytlauge wird so eingestellt, daß 30 ccm derselben von 20 ccm einer Oxalsäurelösung neutralisiert werden, welche in 1 l 2,8636 g kristallisierte reine Oxalsäure enthält; 1 ccm dieser Lösung entspricht genau 1 mg Kohlensäure Wenn eine hinreichende Menge Luft durchgesaugt ist, wird der Inhalt der Absorptionsröhre in eine Flasche von 200—250 ccm Inhalt gegeben, dort das kohlensaure Baryum vollständig absitzen gelassen; von der geklärten Flüssigkeit werden mittels einer Pipette 30 ccm abgehoben und in einem Kölbchen unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator mit der Oxalsäure titriert.

Wenn a = Kohlensäuremenge in Gramm, s = spezif. Gewicht der Kohlensäure bei 0^0 und 760 mm Barometerstand, nämlich = 0,001977, ist, so nehmen a Gramm Kohlensäure ein Volumen (v) ein von $\frac{a}{s}$, oder bei t^0 und b mm Druck ist:

$$v = \frac{a}{s}(t + tx)\frac{760}{b},$$

worin x = Ausdehnungs-Koeffizient der Luft = 0,003665 für je 1^0 Temperaturerhöhung ist; ist die Anzahl der durchgesaugten Liter Luft = l, so berechnet sich Volumen Kohlensäure (v) für 1000 Volumen Luft nach der Formel:

$$v = \frac{a\,(t + t\,.\,0{,}003665)\,.\,760}{s\,.\,b\,.\,l}.$$

Man kann die Kohlensäure der Bodenluft selbstverständlich auch anstatt durch Titration gewichtsanalytisch bestimmen, indem man die von Wasser befreite Bodenluft durch einen vorher gewogenen Kaliapparat saugt und diesen nach dem Versuch zurückwägt. Alsdann muß jedoch der Kaliapparat an beiden Seiten von Chlorcalciumrohren eingeschlossen werden, um Zutritt von Wasser auszuschließen.

3. Bestimmung der Gesamtmenge des Stickstoffs. Um unter allen Umständen sicher zu gehen und bei etwa größerer Menge Salpetersäure keinen Verlust zu haben, verfährt man nach der Jodlbaurschen Abänderung des Kjeldahl-Verfahrens.

Man wendet die Substanz lufttrocken an, und zwar von Humus- und Torfböden 1—2 g, von humosen Sandböden, Sandschlick 2—5 g, von gewöhnlichen Ackerböden 5—10 g in fein gepulvertem Zustande, fügt 20 ccm der Phenolschwefelsäure, wie unter Düngemittel angegeben ist, 1 Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und verbrennt.

Um ein Stoßen bei der Destillation des Ammoniaks zu vermeiden, verdünnt man nach der Verbrennung mit wenig Wasser und gießt vorsichtig quantitativ von dem zurückbleibenden Sande ab. Dann spült man noch etwa 3-mal mit wenig Wasser den Kolben aus und gießt jedesmal von dem Sande vorsichtig ab. Die auf diese Weise vom Sande befreite Lösung des schwefelsauren Ammons wird wie gewöhnlich der Destillation unterworfen (siehe unter Düngemittel).

Man kann auch in der Weise dem besprochenen Stoßen vorbeugen, daß man 50 g Boden mit 100 ccm oder 150 ccm Phenolschwefelsäure in einer Porzellanschale übergießt und unter häufigem Umrühren so lange auf dem Wasserbade behandelt, bis alle organische Substanz gelöst ist. Sodann bringt man das Ganze in einen 250 ccm fassenden Kolben, spült mit konzentrierter Schwefelsäure quantitativ nach

und füllt mit letzterer, nachdem vorher gekühlt worden ist, zur Marke auf, mischt gehörig durch Umschütteln und läßt den Sand absitzen. Von der überstehenden Flüssigkeit mißt man 25 ccm ab und benutzt diese zur Verbrennung. Das Verfahren ist nicht völlig genau, da das vom Sande eingenommene Volumen unberücksichtigt gelassen wird. Dieser Fehler dürfte jedoch dadurch ausgeglichen werden, daß es bei Anwendung solcher großen Mengen Boden besser gelingt, eine ordentliche Durchschnittsprobe zu erhalten.

4. Bestimmung des Ammoniaks. a) Völlig zuverlässig und bei humusreichen Böden allein anwendbar ist folgendes Verfahren:

Man bringt eine 100 g bei 125° getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockner Feinerde in eine gewogene 1—2 l fassende Kochflasche, setzt, ohne zu erwärmen, 50 ccm verdünnte Salzsäure[1]) (1 Vol. konz. Salzsäure + 4 Vol. Wasser) zu, nach dem Entweichen von Kohlensäure nochmals 50 ccm und nötigenfalls noch weitere 50 ccm, bis die Salzsäure auch nach wiederholtem Umschütteln ganz unverkennbar vorwaltet. Man fügt jetzt ammoniakfreies Wasser zu, so daß man im ganzen etwa 400 ccm Flüssigkeit hat, mischt gleichmäßig, wägt den Kolben, läßt ihn stehen, bis die über dem Boden stehende Flüssigkeit klar geworden ist, zieht diese mittels eines mit Quetschhahn versehenen Hebers vorsichtig ab und bestimmt die Menge der dekantierten Flüssigkeit durch Zurückwägen des Kolbens.

Um zu erfahren, welchen Teil der im ganzen vorhandenen Flüssigkeit man herausgenommen hat, filtriert man den ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 125° und zieht sein Gewicht von dem des anfänglichen Gesamtinhaltes der Kochflasche ab. In der dekantierten Lösung bestimmt man den Gehalt an Ammoniak, indem man den salzsauren Bodenauszug mit genügend frisch geglühter Magnesia destilliert, dabei das überdestillierende Ammoniakgas möglichst vor jeder Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt, durch titrierte Schwefelsäure absorbieren läßt und den Überschuß an Schwefelsäure zurücktitriert.

Nach A. Baumann[2]) soll — namentlich bei Anwendung gläserner Kühlröhren — der Ammoniakgehalt des Destillates azotometrisch (vergl. unter Düngemittel) bestimmt werden. Die gefundene Menge Ammoniak wird dann auf die Gesamtlösung und somit auf 100 g bei 125° getrocknete Feinerde berechnet. Das azotometrische Verfahren ist für die Bodenuntersuchung in der von Knop angegebenen Form nach A. Baumann unbrauchbar.

b) Bei humusarmen Böden kann man durch direkte Destillation mit MgO ein annäherndes Ergebnis erhalten.

c) Ebenso liefert bei humusarmen Böden das Schlösingsche Verfahren ziemlich annähernde Ergebnisse, jedoch darf man die Natronlauge auf keinen Fall länger als 48 Stunden[3]) einwirken lassen. Es werden 50 g des lufttrockenen Bodens auf ein großes Uhrglas flach ausgebreitet, mit 40 ccm kalter, aber völlig konzentrierter Natronlauge gleichmäßig angefeuchtet, dann schnell ein gläserner Dreifuß mit einem Schälchen, worin ein gemessenes Volumen von titrierter Schwefelsäure enthalten ist, in die Erde hineingestellt und das Ganze unter eine mit Quecksilber abgesperrte oder sonstwie luftdicht verschließbare Glasglocke gebracht. Nach 48 Stunden wird durch Zurücktitrieren der Schwefelsäure mit Natronlauge das Ammoniak bestimmt.

---

[1]) Die verdünnte Salzsäure ist auf einen etwaigen Ammoniakgehalt zu prüfen und dieser bei der Bestimmung in Abzug zu bringen.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1887, **33**, 255.

[3]) A. Baumann, ebenda 247.

5. Bestimmung der Salpetersäure. Man übergießt 1000 g des lufttrocknen Bodens mit so viel Wasser, daß die Menge des letzteren mit der im Boden schon vorhandenen Feuchtigkeit 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln läßt man 48 Stunden lang stehen, filtriert dann 1000 ccm möglichst klar ab und engt diese Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Natronhydrat durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von löslicher Humussubstanz wird diese durch Aufkochen der Flüssigkeit mit Kalkmilch und nach dem Filtrieren der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Die wiederum abfiltrierte Flüssigkeit teilt man alsdann, um die Salpetersäurebestimmung 2-mal entweder nach gleichem oder verschiedenem Verfahren — siehe unter Düngemittel — vornehmen zu können, in zwei gleiche Teile. Jeder Teil entspricht also einer Menge von 250 g des lufttrocknen Bodens.

6. Bestimmung des Chlors bezw. Kochsalzes. Es werden 200 g Boden in einem Literkolben mit destilliertem Wasser bis zur Marke versetzt, unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang stehen gelassen, sodann 500 ccm abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von ein wenig kohlensaurem Natrium bis auf etwa 100 ccm eingedampft, wenn viel organische Substanz (Humus) zugegen sein sollte, mit etwas Kaliumpermanganatlösung — aber nicht im Überschuß — versetzt, gekocht, wieder filtriert, die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt, endlich das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt, indem man die kochend heiße Flüssigkeit fortwährend und so lange mit einem Glasstabe umrührt, bis der Niederschlag sich zusammenballt und die Flüssigkeit sich vollständig klärt. Das so erhaltene Chlorsilber muß sofort und rasch abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Dunkeln bei 100° getrocknet werden. Man trennt alsdann so gut wie möglich das Chlorsilber vom Filter und verbrennt letzteres für sich in einem geglühten und gewogenen Porzellantiegel. Da durch die Filterkohle die am Filter noch haften gebliebenen Teile zum Teil zu Silber reduziert worden sind, so durchtränkt man die Filterasche mit einem Tropfen Salpetersäure, erwärmt etwas, um das Silber zu lösen, und fügt dann einen Tropfen Salzsäure hinzu. Nachdem man durch vorsichtiges Erwärmen die überschüssige Säure verjagt hat, gibt man auch die Hauptmenge des Chlorsilbers in den Porzellantiegel und glüht nun so stark, bis das Chlorsilber zu einem Regulus zusammengeschmolzen ist. Man läßt den Tiegel im Exsikkator erkalten und wägt das Chlorsilber.

Zweckmäßig ist es jedoch, vorher die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure durch chlorfreies salpetersaures Baryum auszuscheiden; das so erhaltene schwefelsaure Baryum muß, wenn es quantitativ bestimmt werden soll, nach dem Glühen und nachdem es mit Salpetersäure angefeuchtet und nochmals schwach geglüht worden ist, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Filtrieren und Glühen gewogen werden.

7. Bestimmung des Schwefels. a) Man übergießt 25 g der lufttrocknen Feinerde in einer Platinschale mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Kalium und Kalilauge, trocknet ein und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Chlorbaryum. Von der so gefundenen Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heißer Salzsäure bereiteten Auszug gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.

b) 5—10 g[1]) des feingepulverten lufttrocknen Bodens werden mit 20 ccm destilliertem Wasser und 5 ccm reinem, schwefelsäurefreiem Brom in eine böhmische

[1]) Wahnschaffe, Anleitung zur Bodenuntersuchung, 1903, 149.

Glasröhre eingeschmolzen und in einem Wasserbade allmählich unter häufigem Umschütteln bis auf 70° erhitzt. Die Röhre wird durch Anfeilen und Absprengen der Spitze geöffnet, ihr Inhalt in ein Becherglas gespült, mit Wasser verdünnt und so lange erhitzt, bis kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar ist. Darauf filtriert man den Boden ab und fällt die Schwefelsäure im Filtrat in gewöhnlicher Weise mit Chlorbaryum, nachdem man vorher salzsauer gemacht hat. Berechnung des Schwefels wie unter a.

c) 20 g des mit Wasser ausgezogenen und getrockneten Feinbodens werden nach M. Fleischer[1]) in einem aus böhmischem Glase bestehenden Rohre im Luftstrome geglüht, wobei etwa vorhandene Schwefelverbindungen zersetzt und der Schwefel in Schwefelsäure und schweflige Säure übergeführt wird.

Man schiebt zuerst in das Rohr A (Fig. 7) einen Glaswollepfropfen hinein, schüttet dann die Substanz lose darauf und fügt einen zweiten Glaswollepfropfen hinzu. Das hintere Ende der Röhre A verbindet man mit einer Wasser enthaltenden Gaswaschflasche C, um den durchzusaugenden Luftstrom kontrollieren zu können. Das vordere Ende verbindet man mit einer Pelligotschen U-röhre B, welche

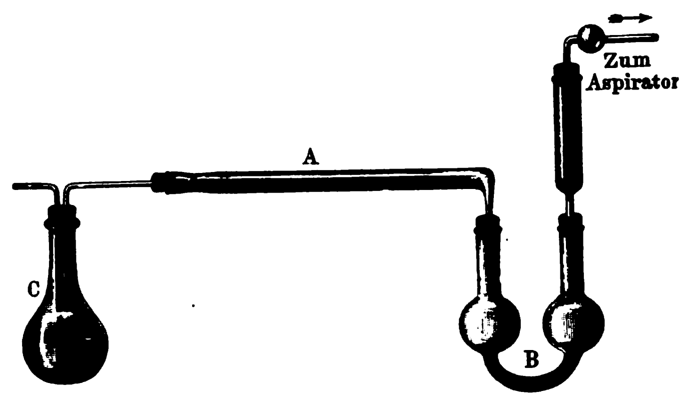


Fig. 7. Apparat zur Schwefelbestimmung nach M. Fleischer.

schwefelsäurefreie Kalilauge enthält; auf das andere Ende der Pelligotschen Röhre setzt man ein sogenanntes Chlorcalciumrohr auf, welches jedoch anstatt Chlorcalcium mit Kalilauge befeuchtete Glasperlen enthält, verbindet letzteres mit einem Aspirator und zwar zweckmäßig mittels einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche am horizontalen Arme zu einer Kugel ausgeblasen ist, in welche man etwas neutralisierte Lackmuslösung bringt, welche während der Behandlung ihre Farbe nicht ändern darf. Das Rohr wird so beschickt in einen Verbrennungsofen eingelegt und, während ein beständiger Luftstrom hindurchstreicht, von hinten nach vorne fortschreitend bis zur Rotglut erhitzt. Durch vorsichtiges Erhitzen treibt man auch die sich am vorderen Ende verdichtenden Destillationserzeugnisse in die Vorlage. Die Kalilauge wird dann mit Salzsäure übersättigt, mit Brom versetzt, um die Schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, und das Brom durch Kochen entfernt. Darauf fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, filtriert, trocknet und glüht. Da jedoch leicht etwas konzentrierte Salzlösung mitgerissen wird, so wäscht man vor dem Wägen das schwefelsaure Baryum nochmals durch Erwärmen auf

[1]) Wahnschaffe, Anleitung zur Bodenuntersuchung, 1903, 147.

dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure aus und wägt dasselbe erst, nachdem es abermals filtriert, gut ausgewaschen und geglüht worden ist.

Fleischer berechnet die in pflanzenschädlicher Form vorhandene Schwefelsäure folgendermaßen:

1. Als freie Schwefelsäure (der Schwefelsäurerest, welcher nach Verrechnung auf die Basen des Wasserauszuges übrig bleibt).

2. Als Schwefelsäure, in Eisenvitriol enthalten (berechnet aus dem Eisenoxydulgehalt des Wasserauszuges).

3. Als Schwefelsäure, welche aus Schwefeleisen entstehen kann (durch Glühen des mit Wasser ausgezogenen Bodens erhalten).

d) Vergl. über „Schwefelbestimmung" auch unter „Untersuchung von Asche".

8. Bestimmung des Eisenoxyduls. a) Man übergießt etwa 30 g Erde in einer passenden Kochflasche (mit aufgesetztem engeren Glasrohr) mit 60 ccm heißer konz. Salzsäure, nachdem man vorher einige Sodakristalle oder Stückchen von reinem Marmor in die Flasche geworfen hat, und kocht eine Zeitlang. Hierauf verdünnt man stark mit kochend keißem Wasser, neutralisiert die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, mit Natron oder Ammoniak (bei Gegenwart von viel Chlornatrium oder Chlorammonium wird die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd wesentlich verlangsamt),[1]) löst den entstandenen Niederschlag durch einige Tropfen Salzsäure wieder auf und fällt mit möglichst wenig essigsaurem Natrium (S. 24 β 1). Sodann bringt man den ganzen noch heißen Inhalt der Kochflasche rasch auf ein hinreichend großes Filter und wäscht mehrmals mit kochendem Wasser aus. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, fügt etwas Salzsäure hinzu, oxydiert das Eisenoxydul durch einige Stückchen chlorsaures Kalium, entfernt die Flüssigkeit vom Feuer und fällt von neuem mit essigsaurem Natrium. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Schwefelsäure oder nach dem Glühen durch Zusammenschmelzen der fein gepulverten Masse mit saurem schwefelsauren Kalium gelöst und in der Lösung das Eisen durch Kaliumpermanganatlösung titriert (S. 24 β 2).

Die Gegenwart von organischer Substanz in der Bodenlösung läßt überall nur eine annähernd richtige Bestimmung des Eisenoxyduls erwarten. Auch zeigt bekanntlich das Eisenoxydul ein sehr verschiedenes Verhalten zum Wachstum der Kulturpflanzen, je nachdem dasselbe an Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure oder an Humussubstanzen im Boden gebunden ist. Um hierüber einigen Aufschluß zu erhalten, muß man den Boden unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln (in einer Kohlensäure-Atmosphäre usw.) mit verschiedenen Lösungsmitteln, mit Wasser, verdünnter Essigsäure, neutralen weinsauren Salzen, mit kalter und heißer Salzsäure, Schwefelsäure usw. behandeln und diese verschiedenen Auszüge wenigstens qualitativ auf die Gegenwart größerer oder geringerer Mengen von Eisenoxydul prüfen. Der Rückstand von der Behandlung des Bodens mit konz. Schwefelsäure (S. 32) enthält selten irgendwie beträchtliche Mengen von Eisenoxydul. Sollte jedoch letzteres der Fall sein und die Bestimmung des Eisenoxyduls wünschenswert erscheinen, so läßt sich dieses mit Kaliumpermanganatlösung bestimmen, nachdem man das Aufschließen der Substanz im Kohlensäurestrome nach Cooke[2]) mittels Flußsäure oder nach Wilbur und Whittlesen[3]) durch eisenfreies Flußspat- oder Kryolithpulver bewirkt hat.

b) Wir bestimmen bei mäßig humushaltigen Böden das Eisenoxydul wie folgt:

10 g des lufttrockenen Bodens werden in einen 250 ccm oder 500 ccm fassenden Kolben gebracht, mit etwa 100 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure

---

[1]) Über die Bestimmung des schwefelsauren Eisenoxyduls und freier Schwefelsäure vergl. auch unter „Untersuchung von Moorboden".

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1868, **7**, 98.

[3]) Ebenda 1871, **10**, 98.

übergossen, nachdem man die überstehende Luft durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben bezw. durch letztere ersetzt hat; der Kolben wird alsdann mit einem Bunsenschen Ventil verschlossen. Man behandelt jetzt unter öfterem Umschwenken auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden, läßt erkalten, füllt mit ausgekochtem destillierten Wasser, dem man noch etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, damit die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, zur Marke auf und mischt den Inhalt. Man läßt den Kolben verschlossen stehen, bis sich der ungelöste Boden vollständig gesetzt hat, hebt einen aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit ab und titriert diese mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat (S. 24 β 2), indem man die erste, einige Sekunden anhaltende Rötung der Lösung als Endreaktion annimmt. Bei humusreichen Böden liefert dieses Verfahren indes leicht zu hohe Ergebnisse, weil auch die gelöste organische Substanz schon in der Kälte reduzierend auf Kaliumpermanganat wirkt.

9. Bestimmung von Kupfer und Blei. Kupfer und Blei finden sich mitunter im natürlichen Boden oder können durch Fabrikabgänge oder durch Düngung mit Straßenkehricht bezw. Hausabfällen in den Boden gelangen. Zu ihrer Bestimmung wird in die erwärmte salzsaure Bodenlösung Schwefelwasserstoff geleitet; ist gleichzeitig auch auf Zink Rücksicht zu nehmen, so muß man stärker salzsauer machen, da nach verschiedenen Beobachtungen sonst das Zink teilweise mitgefällt wird. Nach den Versuchen von R. Grundmann[1]) setzt man auf etwa 250 ccm Lösung 30 ccm Salzsäure von 1,1 spezifischem Gewicht zu und leitet bei etwa 70° Schwefelwasserstoff ein bis zum starken Vorwalten, filtriert, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuß entwichen oder zersetzt ist, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet, röstet, löst wieder in Königwasser, verdampft zur Trockne, setzt Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der so zinkfreie Niederschlag wird wieder filtriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit destilliertem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Überschuß, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt sich zu verflüchtigen,[2]) läßt erkalten, fügt Wasser zu und filtriert ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Blei ab. Sollte der Rückstand nicht mehr genug freie Schwefelsäure enthalten, so fügt man zu demselben verdünnte Schwefelsäure, bevor man Wasser zusetzt. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als schwefelsaures Blei ($PbSO_4$). Im Filtrat vom schwefelsauren Blei wird das Kupfer bestimmt, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit Kalilauge versetzt. Das gefällte Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, heiß ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Kupferoxyd (CuO) gewogen. Auch läßt sich das Kupfer elektrolytisch abscheiden und bestimmen.

In den beiden vereinigten Filtraten vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird zuerst durch Kochen der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und das Zink wie folgt bestimmt:

10. Bestimmung von Zink. Da man gewöhnlich große Mengen von Eisen in den Bodenlösungen hat, so scheidet man am besten letzteres zuerst durch essigsaures Natrium ab (S. 24 β 1), filtriert und bestimmt in der essigsauren Lösung das Zink, indem man in die warme Lösung Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten einleitet. Man läßt zweckmäßig bedeckt etwa 12 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser

---

[1]) Journ. f prakt. Chemie, **73**, 241.

[2]) Man muß so weit erwärmen, bis alle Salpetersäure entfernt ist.

aus. Um noch etwaige Spuren von Eisen, die in dem Schwefelzink-Niederschlage enthalten sein können, abzuscheiden, wird das Schwefelzink in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Kochen mit etwas chlorsaurem Kalium mit Ammoniak übersättigt. Das Eisen fällt aus, während das Zink in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Man filtriert das Eisenoxydhydrat ab, macht das Filtrat essigsauer und leitet in die warme essigsaure Lösung wieder Schwefelwasserstoff, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht wie oben aus, löst wieder in Salzsäure, oxydiert wie vorhin und fällt aus der salzsauren Lösung in der Siedehitze, nachdem man annähernd mit Natronlauge neutralisiert hat, mit kohlensaurem Natrium das Zink als Zinkkarbonat. Es wird alsdann so lange gekocht, bis alle freie Kohlensäure entwichen ist. Sodann filtriert man ab, wäscht mit heißem destillierten Wasser gut aus, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Zink als Zinkoxyd (ZnO).

Im Filtrat von Schwefelzink kann Kalk und Magnesia nach den bekannten Verfahren S. 27 u. 28 bestimmt werden.

IV. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Bodens.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Bodens. Das spezifische Gewicht des Bodens findet man bekanntlich in der Weise, daß man das Gewicht einer bestimmten Menge Boden durch den Gewichtsverlust, welchen dieselbe bei dem Wägen in reinem Wasser erleidet, dividiert, oder indem man das Gewicht des Bodens durch das Gewicht des Wassers, welches durch die betreffende Menge des ersteren aus einem Gefäß verdrängt wird, dividiert. Es kommt also nur darauf an, dieses Wasser dem Gewicht oder dem Volumen nach genau zu ermitteln.

a) Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, daß man ein Pyknometer (vergl. unter „Milch“) mit destilliertem Wasser von 15° anfüllt und das Gewicht des letzteren genau bestimmt. Es wird dann eine kleine Menge Boden (10—15 g), deren Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 100° bestimmt worden ist, mit wenig Wasser aufgekocht, das Ganze in das Fläschchen gespült, das letztere nach dem Erkalten mit Wasser von derselben Temperatur wie oben wieder ganz angefüllt und gewogen. Addiert man das Gewicht des angewendeten Bodens minus dem Gewicht der entsprechenden Menge Wasser, die bei 100° ausgetrieben wurde, zu dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Kölbchens und zieht hiervon das Gewicht des mit Wasser + Boden gefüllten Kölbchens ab, so drückt die Differenz das Gewicht des Volumens Wasser aus, welches demjenigen der angewendeten Bodenmenge gleich ist.

b) Das von einer gewogenen Menge Boden verdrängte Wasser läßt sich auch dem Volumen nach ermitteln. Wo es nicht auf große Genauigkeit ankommt, bringt man einfach 200 g Boden in einen 300 oder 500 ccm-Kolben, füllt den letzteren mittels eines 100 ccm-Kolbens mit Wasser bis zur Marke an und mißt den im 100 ccm-Kolben bleibenden Rest im graduierten Zylinder (Knop).[1]) Auch kann man in der Weise verfahren, daß man eine abgewogene Menge des Bodens (etwa 30 g) in einer genau graduierten Glasröhre mit 50 ccm Wasser stark schüttelt, um die Luft auszutreiben, und dann abliest, um wieviel das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit durch die Gegenwart des Bodens vermehrt worden ist. (Vergl. Schumanns Pyknometer unter „Zement“.)

Der Humus bildet stets den spezifisch leichtesten, der etwas grobkörnige Quarzsand gewöhnlich den schwersten Bestandteil des Bodens. Dagegen ist der überaus feinkörnige, mehlartige und gleichsam tonige Sand, wie er in manchen

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1869, 8, 40.

Verwitterungsböden vorkommt, oft spezifisch leichter als der reine Ton; ein zäher, humusarmer Tonboden kann daher nicht selten ein höheres spezifisches Gewicht zeigen als ein lehmiger Sandboden, wie E. Wolff z. B. bezüglich der folgenden 6 Bodenarten nachgewiesen hat. Die Zahlen beziehen sich überall auf den bei 125° getrockneten Boden.

	Spezif. Gewicht	Gehalt an				
		Humus	Ton	Sand	Kohlens. Calcium	Eisen-oxyd
		%	%	%	%	%
1. Boden	2,5445	6,87	18,17	48,38	16,79	3,85
2. „	2,6315	0,88	15,74	77,32	0,18	2,91
3. „	2,6508	2,19	29,76	53,04	2,28	6,27
4. „	2,6400	1,40	15,96	75,94	0,52	3,29
5. „	2,7325	0,66	42,46	30,19	12,81	7,31
6. „	2,6603	0,92	25,93	62,15	0,84	5,58

Die prozentigen Mengenverhältnisse sind auf chemischem Wege ermittelt, der Humus aus dem direkt bestimmten organisch gebundenen Kohlenstoff berechnet, der Ton ist reines Aluminiumsilikat und der Sand die in Salzsäure oder Schwefelsäure unlösliche Masse des Bodens. Im allgemeinen also kann man aus dem spezifischen Gewicht keinen sicheren Schluss auf die chemische oder mechanische Beschaffenheit des Bodens ziehen.

2. Bestimmung des absoluten oder Volumengewichtes des Bodens. Das absolute Gewicht des Bodens findet man, wenn man den letzteren im lufttrocknen, möglichst feinpulverigen Zustande in ein passendes Gläschen von bekanntem Inhalt unter gelindem Rütteln und Aufstoßen anteilweise und gleichmäßig fest einfüllt, bis nach längerem Aufstoßen keine Volumabnahme mehr stattfindet, und sodann die eingefüllte Erde dem Gewichte nach ermittelt. Das absolute Gewicht wird auf ein bestimmtes Volumen (1 cbm, 1 l usw.) berechnet.

Von einer besonderen Probe wird zu gleicher Zeit das bei 100° entweichende hygroskopische Wasser bestimmt und das durch Wägung ermittelte Volumgewicht stets auf bei 100° getrocknete Substanz bezogen.

Heinrich[1]) verfährt in folgender Weise:

Eine 100 g Trockensubstanz entsprechende Bodenmenge (Feinerde) wird in eine bürettenartig graduierte Röhre eingefüllt und durch Aufgießen von Wasser eingeschwemmt. Nachdem das überschüssige Wasser abgetropft ist, wird das Volumen abgelesen.

Zur Volumen-Bestimmung läßt sich eine einfache Bürette benutzen, in welcher man den unteren nicht graduierten Teil mit weißem Sand anfüllt. Der darauf zu schüttende und einzuschwemmende Boden markiert sich dann mit scharfer Grenze.

Es wird hieraus berechnet das Gewicht der in 1 l enthaltenen Trockensubstanz und das Gewicht des in 1 l enthaltenen, vollständig mit Wasser gesättigten Bodens (durch Messung des aufgegossenen und abgetropften Wassers).

Es sei bemerkt, dass die gewöhnlichen Ackerböden, nachdem man sie in der Glasröhre fest eingeschüttelt hat, durch das Einschwemmen ihr Volumen — trotz der Wasseraufnahme — noch weiter vermindern. Humose Böden erhöhen ihr Volumen bei dem Einschwemmen.

Für die Humusböden (Torf- und Moorböden) ist das von der Moor-Versuchs-Station Bremen angewendete Verfahren zweckmäßig beizubehalten (vergl. weiter unten).

Br. Tacke[2]) hat für die Ermittelung des Volumens größerer Proben, besonders von Bodenproben, ein Volumenometer eingerichtet, worauf hier nur verwiesen werden mag.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1893, **43**, 341.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, 39.

3. Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes des Bodens. Das scheinbare spezifische Gewicht des Bodens erhält man, wenn man das Volumgewicht durch das Gewicht des gleichen Volumens Wasser dividiert.

Für oben genannte 6 Bodenarten wurden folgende scheinbaren spezifischen Gewichte gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Lufttrockne Erde . .	1,094	1,171	1,357	1,281	1,406	1,273
Bei 125° getrocknet .	1,099	1,177	1,375	1,291	1,464	1,285

Bei der Berechnung des scheinbaren spezifischen Gewichtes des bei 125° getrockneten Bodens ist angenommen worden, daß die Feuchtigkeit in dem lufttrocknen Boden denselben Raum einnimmt, wie das Wasser, wenn es im freien flüssigen Zustande zugegen gewesen wäre. Das Volumen dieses Wassers wurde daher vor der Feststellung des betreffenden Verhältnisses von dem Inhalt des Gefäßes abgezogen. Man sieht aus den aufgeführten Zahlen, daß nächst dem humusreichen Boden (1) die feinkörnig sandigen Bodenarten (2 und 4) als die absolut leichteren, die tonigeren Böden (3, 6 und namentlich 5) als die absolut schwereren sich ergeben haben.

4. Bestimmung der Porosität des Bodens. Die Porosität des Bodens oder das Volumen der festen Bodenteilchen, sowie andererseits der mit Luft oder Feuchtigkeit angefüllten Poren wird gefunden, indem man das scheinbare durch das wirkliche spezifische Gewicht des Bodens dividiert.

a) Hat man das scheinbare spezifische Gewicht des feinpulverigen, völlig lufttrocknen Bodens bestimmt und daraus für den bei 100 oder 125° getrockneten Boden berechnet, so findet man z. B. für No. 1 nach der Gleichung 2,5445 : 1,099 = 100 : x (= 43,2) usw.

Für die obigen 6 Bodenarten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Volumen der festen Erdteile . .	43,2	44,7	51,9	48,9	53,6	48,3
Volumen der Poren	56,8	55,3	48,1	51,1	46,4	51,7

b) Für die Porosität des Bodens in seiner natürlichen Lage auf dem Felde usw. — wenn man also ein bestimmtes, auf 1 ccm zu berechnendes Volumen des Bodens mit einem Erdbohrer oder hierzu passend eingerichtetem Stecheisen aushebt, das Gewicht der ganzen Bodenmasse und in einem Teil derselben die Trockensubstanz ermittelt — werden wiederum andere und zwar, je nach der mechanischen Bearbeitung des Bodens, nach der Düngungsweise usw. verschiedene Zahlen gefunden werden.

Es kann auch von Interesse sein, das Volumen zu bestimmen, welches der Boden in einem mit Wasser völlig aufgeschlämmten Zustande einnimmt. Man benutzt dazu den Boden, dessen Volumen im lufttrocknen feinpulverigen Zustande ermittelt worden ist, jedoch nur 25 oder 30 g, schüttelt dieselben in einem graduierten Glasrohr anhaltend mit Wasser, welches 1% Chlorammonium aufgelöst enthält, und läßt dann ruhig absitzen. Nach Verlauf von 24 Stunden nimmt, nach E. Wolffs Beobachtungen, das Volumen des abgesetzten Bodens durch längeres Stehen nicht mehr ab; der Boden ist alsdann von der darüber stehenden völlig klaren Flüssigkeit scharf getrennt. Das Volumen des Bodens in diesem mit Wasser aufgeschlämmten Zustande vergleicht man mit demjenigen Volumen, welches dieselbe Menge Boden als feinpulverige lufttrockne Masse einnimmt, indem man das letztere Volumen als Einheit der Rechnung zugrunde legt.

Auf diese Weise ergab sich für die obigen 6 Bodenarten das folgende Verhältnis:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1 : 1,433	0,962	1,418	1,144	2,139	1,360

Es ist zu bemerken, daß der Boden No. 2 als feinpulverige lufttrockne Masse ein etwas größeres Volumen einnahm, als wenn dieselbe mit Wasser aufgeschlämmt worden war und aus der Flüssigkeit sich wiederum abgesetzt hatte. Im übrigen nimmt mit dem größeren Humus- und namentlich Tongehalte das Volumen des Bodens im aufgeschlämmten Zustande deutlich zu; indes gestatten die betreffenden Verhältniszahlen auch allerlei bemerkenswerte Schlußfolgerungen bezüglich des mechanischen oder physikalischen Zustandes der im Boden vorhandenen Humus- und Tonsubstanz.

Durch einfache Rechnung läßt sich auch die Menge des Wassers ermitteln, welche in dem aufgeschlämmten und aus dem Wasser wieder abgesetzten Boden enthalten ist, und damit die verhältnismäßig höchste (vergl. 7 α) Wasserkapazität des Bodens feststellen. Wenn man diese Wassermenge auf den bei 125° getrockneten Boden bezieht und in Prozenten des letzteren ausdrückt, so ergeben sich z. B. für obige Bodenarten folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Höchste Wasserkapazität . .	91,1	43,8	65,4	50,7	109,5	68,3 %.

5. Bestimmung der Absorptionsgröße des Bodens gegen $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ Normal-Lösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe. Es werden zu diesen Absorptionsversuchen zweckmäßig Lösungen von Chlorammonium, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und Monocalciumphosphat (saures phosphorsaures Calcium) verwendet, indem man $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ des Molekulargewichtes in Grammen ausgedrückt (also bei $^1/_{10}$ Molekulargewicht 5,35 g NH_4Cl, 10,11 g KNO_3, 16,40 g $Ca(NO_3)_2$, 24,60 g $MgSO_4 + 7H_2O$, 24,2 g $CaH_4(PO_4)_2 . H_2O$) in 1 l Wasser von 16° löst.

Chlorammonium, Kaliumnitrat und Magnesiumsulfat lassen sich leicht als chemisch reine wasserfreie Salze abwägen.

Calciumnitrat ist sehr zerfließlich, es kann daher nicht als solches genau gewogen werden. In diesem Falle stellt man sich eine konzentriertere Lösung her und bestimmt in etwa 20 oder 25 ccm den Kalk- oder Salpetersäuregehalt, indem man aus zwei gut übereinstimmenden Bestimmungen das Mittel nimmt, die für 1 l $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ Normal-Lösung nötige Menge berechnet und diese zu 1 l verdünnt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäureabsorption soll nach Fescas[1]) Vorschlage Monocalciumphosphat verwendet werden.

Dieses Salz wird in folgender Weise dargestellt: Eine Lösung von phosphorsaurem Natrium wird mit Eisessig versetzt, darauf mit einer Chlorcalciumlösung ausgefällt und der Niederschlag so lange durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, bis sich keine Chlorreaktion mehr zeigt. Der frische Niederschlag wird in kalter offizineller Phosphorsäure bis zu deren Sättigung gelöst. Nach dem Filtrieren kristallisiert das Monocalciumphosphat, nachdem die Lösung im geheizten Zimmer in Kristallisierschalen 2—3 Wochen gestanden hat, aus. Die Mutterlauge wird zunächst durch Pressen zwischen Fließpapier entfernt, das Salz über Schwefelsäure getrocknet und die letzten Reste anhaftender Phosphorsäure durch Auswaschen mit wasserfreiem Äther auf dem Scheidetrichter entfernt.

Da dieses Salz nur in sehr verdünnter Lösung ohne Zersetzung löslich ist, so führt man die Absorptionsversuche mit einer $^1/_{100}$ Normal-Lösung (2,43 g $CaH_4(PO_4)_2 . H_2O$ entsprechend 1,42 g P_2O_5) aus.

In 25 ccm dieser Lösung wird nach dem Molybdänverfahren (siehe Düngemittel) die Phosphorsäure bestimmt.

Die Absorptionsversuche werden mit lufttrocknem Boden ausgeführt, welcher durch ein Rundlochsieb von 0,5 mm Lochweite geschlagen wird.

---

[1]) M. Fesca, Beiträge zur agronomischen Bodenuntersuchung, 1882, S. 31.

Bei der Bestimmung werden 50 g des durchgesiebten Bodens mit 200 ccm der $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ Normallösung 48 Stunden im dicht verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wird möglichst schnell durch ein lufttrocknes Faltenfilter in ein trocknes Becherglas abfiltriert, während des Filtrierens Trichter und Glas bedeckt gehalten und im Filtrat derjenige Bestandteil bestimmt, dessen absorbierte Menge man erfahren will.

Nach Fescas[1]) Vorschlage soll als Absorptionskoeffizent bezeichnet werden: die Menge des absorbierten Bestandteiles, in Milligramm ausgedrückt, bezogen auf die Einheit 100 g Boden.

Manchmal ist es von Interesse, die Absorptionsverhältnisse bezüglich einer vollständigen Nährstofflösung zu ermitteln; als solche kann man eine Flüssigkeit ansehen, welche gleichzeitig Kaliumnitrat, Calciumnitrat, schwefelsaures Magnesium und saures phosphorsaures Kalium (KH_2PO_4) und zwar von jedem Salze die einer $^1/_{50}$ Normallösung entsprechende Menge enthält. Man schüttelt 500 ccm dieser Salzlösungen im Verlaufe von 24 Stunden oftmals mit 125 g des betreffenden Bodens, filtriert sodann 300 oder 400 ccm der Flüssigkeit ab und bestimmt darin die Mengen der sämtlichen Bestandteile.



Fig. 8. Absorptionsapparat von N. Zalomanoff.

Zu dem Absorptionsverhalten des Bodens ist im allgemeinen noch zu bemerken, daß nach den Beobachtungen von Biedermann[2]) die Absorption des Kalis durch Erhöhung der Temperatur bis zur Kochhitze sich nicht wesentlich verändert, dagegen diejenige der Phosphorsäure schon durch Erhöhung der Temperatur um wenige Grade (z. B. von 15° auf 25°) um das Doppelte und Dreifache und durch Erhitzen bis zum Kochen noch weiter gesteigert wird. Um daher bezüglich der Phosphorsäure vergleichbare Ergebnisse zu gewinnen, muß stets eine ganz bestimmte Temperatur innegehalten werden, als welche eine mittlere = 17° sich eignet.

Nach W. Pillitz[3]) gibt es für die Absorption von Kali, Ammoniak und Phosphorsäure einen Aussättigungspunkt, über welchen hinaus eine weitere Aufnahme nicht mehr stattfindet; zur Aussättigung ist eine gewisse geringste Konzentration der Flüssigkeit erforderlich; Kali und Ammoniak werden in äquivalenten Mengen absorbiert; Beziehungen zwischen der Absorptionsgröße der Basen und der Phosphorsäure lassen sich nicht erkennen.

W. Pillitz wie N. Zalomanoff[4]) verwerfen das alte Verfahren (nämlich Schütteln des Bodens mit der Lösung in einem Kolben) und empfehlen das Filtrier-Verfahren, weil es einerseits mehr den natürlichen Verhältnissen entspricht, andererseits übereinstimmendere Ergebnisse liefern soll. Zalomanoff bediente sich zu den Absorptionsversuchen des vorstehenden Apparates.

Zwei Zylinder sind vertikal aufeinander gestellt; der untere Zylinder ist in ccm eingeteilt, der obere an beiden Enden mit durchbohrten Kautschukpfropfen a und b verschlossen, durch deren Öffnungen Glasröhren c und d gesteckt sind. Innerhalb des Zylinders A wird die Öffnung des Röhrchens d mit einem rund geschnittenen Stück schwedischen Filtrier-

[1]) Beiträge zur agronomischen Bodenuntersuchung und Kartierung, Berlin 1882.
[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1869, **11**, 1 und 81.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1875, **14**, 55 und 282.
[4]) Jul. Kühn, Berichte des landw. Instituts Halle a. S. 1880, S. 40.

papiers verdeckt. Der untere Teil des Röhrchens d ist mittels eines Kautschukschlauches, welcher einen Quetschhahn C trägt, mit einem anderen Röhrchen e verbunden, welches durch den Pfropfen f geht — statt dessen kann man sich auch eines einzigen, mit Glashahn versehenen Glasrohres bedienen.

Bei der Ausführung der Versuche wird in den oberen Zylinder die abgewogene Menge des zu untersuchenden und wie oben vorbereiteten Bodens geschüttet, darauf die abgemessene Menge der anzuwendenden Salzlösung hinzugegeben und der Zylinder geschlossen. Man öffnet den Hahn C, läßt ein bestimmtes Volumen Lösung — aber nicht alles — tropfenweise durch den Boden filtrieren und schließt darauf den Hahn. Man rührt die durchfiltrierte, im unteren Zylinder und auch die im oberen Zylinder übriggebliebene Flüssigkeit um, bestimmt in beiden Flüssigkeiten die Menge vorhandener Bestandteile und erhält aus der Differenz die absorbierte Menge. M. Fesca glaubt jedoch (l. c.) diesem Verfahren der Bestimmung der Absorptionsgröße keine besonderen Vorzüge vor dem alten Verfahren, dem Schütteln in einem Kolben, zuschreiben zu können.



Fig 9. Absorptionsapparat von M. Müller.

Hiesige Versuche haben annähernd übereinstimmende Ergebnisse nach diesem und dem älteren Verfahren des Schüttelns geliefert.

M. Müller[1]) empfiehlt, besonders für Vorlesungen, um die Absorptionsfähigkeit des Bodens zu zeigen, die Lösungen der Salze von unten nach oben durch den Boden steigen zu lassen.

Ein ungefähr 0,75 m langes und 4—5 cm weites, starkwandiges Glasrohr A ist oben und unten durch Gummikorke mit einfacher Durchbohrung, in welche rechtwinklig gebogene Glasröhren eingeführt werden, verschlossen. Das Rohr A ist zur Aufnahme des für den Versuch geeigneten Bodens bestimmt. Ehe derselbe eingefüllt wird, gibt man erst unten eine Lage Glasscherben, Glasperlen oder kleiner Glaskugeln und darüber eine etwa 1 cm hohe Schicht grober Glaswolle, um zu verhüten, daß das untere rechtwinklig gebogene Glasröhrchen verstopft wird. Sodann wird die Erde eingeschüttet und zweckmässig oben ebenfalls mit Glaswolle bedeckt. Rohr A steht durch einen Gummischlauch mit der entsprechend höher stehenden Druckflasche B von 2 l Inhalt in Verbindung. Dieselbe wird mit einer dünnen Lösung desjenigen Stoffes gefüllt, dessen Absorption durch die Erde man zeigen will. In den Gummischlauch ist kurz vor dem unteren rechtwinklig gebogenen Röhrchen, bei c, ein gläsernes T-Stück eingeschaltet, dessen einer Schenkel mit einem kurzen Ende Gummischlauch, welcher durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann, versehen ist. Bei c ist ein Schraubenquetschhahn angebracht, der den Zufluß der Lösung von B nach A regelt bezw. ganz abschließt. Öffnet man den Schraubenquetschhahn, nachdem die

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 501.

Druckflasche B mit Flüssigkeit gefüllt ist, so tritt die letztere nach A über; man hat es dann durch Stellen der Schraube ganz in der Gewalt, die Lösung langsam oder schnell in dem Boden emporsteigen zu lassen. Schließlich fließt die Flüssigkeit durch f in ein darunter gestelltes Glas b ab. Durch Öffnen des Quetschhahnes bei e auf dem kurzen Schlauch kann man eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit nehmen und diese dann mit den Anteilen vergleichen, welche bei b abtröpfeln, also innig mit dem Boden in Berührung gekommen sind. Will man zeigen, daß z. B. Kaliumkarbonat von dem Boden absorbiert wird, so füllt man die beiden Kugeln der rechtwinklig gebogenen Röhrchen mit rotem Lackmuspapier; dasselbe wird in der unteren Kugel sofort gebläut werden, während es oben seine rote Farbe behält, da die Flüssigkeit durch die Berührung mit dem Boden die alkalische Reaktion verliert. Für Vorlesungsversuche eignet sich am besten humusarmer, etwas lehmiger Sandboden, der an der Luft vorgetrocknet und wie sonst gesiebt wird. Die anzuwendenden Lösungen sollen sehr verdünnt sein, z. B. für 1 l: 1,5 g Kaliumkarbonat, 1,5 g kristallisiertes Natriumphosphat usw. enthalten.

6. Bestimmung des Absorptions-Koeffizienten nach Knop. (Verhalten des Bodens gegen eine Lösung von Chlorammonium.) Um für die Zwecke der Boden-Bonitierung den „Absorptions-Koeffizienten“ möglichst rasch zu bestimmen, verfährt man nach Knop[1]) in folgender Weise: Man mischt, je nachdem man den Versuch mit 50 oder 100 g Feinerde[2]) anstellt, mit 5 oder 10 g Kreidepulver und dem doppelten Gewicht (100 oder 200 ccm) einer Ammonsalzlösung von bekanntem Ammongehalt. Als Ammonsalz wählt man das Chlorammonium und bereitet davon eine Lösung genau von der Konzentration, daß das Ammoniak bei seiner Zersetzung für jedes ccm Flüssigkeit gerade 1 ccm Stickgas liefert, d. h. man löst in je 208 ccm Wasser 1 g Chlorammonium auf (= 0,2616 g Stickstoff, welche bei 0° und 760 mm Luftdruck 208 ccm einnehmen). Man läßt unter öfterem Umschütteln die Böden 48 Stunden mit dieser Lösung in Berührung. Darauf läßt man den Boden sich absitzen und gießt die überstehende klare Flüssigkeit durch ein trocknes Filter. Aus dem Filtrat entnimmt man schnell mit der Pipette 20 oder 40 ccm, bestimmt den Stickstoff (siehe unter Düngemittel, Stickstoffbestimmung) und berechnet darnach den Verlust an Stickstoff, den die ganze Menge (200 ccm) Flüssigkeit bei Berührung mit 100 g Feinerde erlitten hat. Diese Zahl, die Menge Stickstoff, in Kubikzentimeter angegeben, nennt man ohne weiteres die Absorptionsgröße oder Adsorption, während, wie bereits erwähnt, Fesca vorschlägt, als Absorptions-Koeffizienten die Menge des adsorbierten Stickstoffs in Milligramm, bezogen auf 100 g Boden, auszudrücken.

7. Bestimmung der wasserfassenden Kraft oder der Wasser-Kapazität des Bodens. Für die Zwecke der Bestimmung der Wasserkapazität (wasserfassenden oder wasserhaltenden Kraft) des Bodens, d. h. seiner Fähigkeit, eine gewisse Menge von flüssigem Wasser in seine Poren aufzunehmen, seien folgende Verfahren erwähnt:

α) Wenn man, wie es bisher gewöhnlich geschah, diese Eigenschaft durch Sättigung einer gewissen Menge des Bodens in einem Trichter mit Wasser, Abtropfenlassen usw. bestimmt, so erhält man sehr unzuverlässige und ganz verschiedene, bei einem und demselben, namentlich tonigen Boden nicht selten von 30 bis 90% wechselnde Ergebnisse, je nachdem zu diesem Versuche eine größere oder geringere

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1874, **17**, 85; auch in Zeitschr. f. anal. Chemie 1874, **13**, 101.

[2]) Unter Feinerde versteht Knop denjenigen Teil des Bodens, welcher durch ein Drahtnetz mit 400 Öffnungen für 1 qcm hindurchfällt; ein solches würde einem Rundlochsiebe von 0,5 mm Lochweite entsprechen. — Falls der Boden sehr bindig ist, kocht man ihn (nach Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung, 1903, S. 157) mit Wasser auf und gibt ihn mit Hilfe eines steifen Pinsels durch das Sieb.

Menge des Bodens genommen wird und der letztere in einem mehr oder weniger aufgelockerten oder gar mit Wasser völlig aufgeschlämmten Zustande sich befindet. Um auf diese Weise einigermaßen vergleichbare, obgleich auf die natürlichen Verhältnisse durchaus nicht zu beziehende Ergebnisse zu erhalten, muß man stets eine gleiche Menge, etwa 100 g des Bodens abwägen, die Substanz in einer Schale mit überschüssigem Wasser anrühren und sodann das Ganze auf einen vorher gewogenen Trichter bringen, dessen Spitze mit einem kleinen Filter verschlossen ist. Der Trichter wird mit einer Glasplatte bedeckt und wenn kein Abtropfen mehr stattfindet, das Gewicht des von dem Boden aufgenommenen Wassers durch Wägen des ganzen Apparates ermittelt. Die Menge des vom Boden zurückgehaltenen Wassers hat man, wie es bei allen Eigenschaften des Bodens geschieht, die sich auf sein Verhalten zum Wasser beziehen, teils auf den völlig lufttrocknen, teils auf den wasserfreien oder vielmehr auf den bei 100° getrockneten Zustand des Bodens zu berechnen.

Nach dem angegebenen Verfahren findet man die Wasserkapazität des Bodens, weil der letztere in dem Zustande der relativ höchsten Auflockerung vorhanden ist, stets verhältnismäßig sehr hoch, und zwar bei tonigen Bodenarten absolut und relativ weit höher als bei mehr sandigen Böden. Man kann die so bestimmte Wassermenge als größte oder volle Wasserkapazität bezeichnen. Ein großer Übelstand hierbei ist, daß der Boden, wenn er in den Trichter gleichsam hineingeschlämmt worden ist, das überschüssige Wasser oft fast gar nicht abtropfen läßt, so daß man genötigt ist, das Wasser nach einiger Zeit von der Oberfläche des Bodens mittels einer Pipette zu entfernen. Außerdem hört das Abtropfen des Wassers bei einem tonigen Boden schon vollständig auf, wenn er sich noch in einem breiigen, sogar halbflüssigen Zustande befindet. Noch weniger vergleichbare Ergebnisse erhält man, wenn man den Boden trocken und in Pulverform einfach in den Trichter einschüttet und sodann mit Wasser übersättigt, weil man alsdann durchaus kein sicheres Maß dafür hat, daß der Boden stets im Zustande relativ gleicher Auflockerung dem Versuche unterworfen wird. Es muß der Boden hinsichtlich seiner Wasserkapazität notwendig unter Verhältnissen geprüft werden, welche seinem natürlichen Zustande auf dem Felde, besonders in den tieferen Schichten der Ackerkrume, möglichst ähnlich sind und auch bei der Untersuchung verschiedener Bodenarten leicht in der nötigen Übereinstimmung hergestellt werden können. Es wird dann zweckmäßig folgendes Verfahren angewendet:

β) Ein zylindrisches Röhrchen[1]) von Zinkblech, das genau 16 cm hoch ist und einen lichten Durchmesser von 4 cm besitzt (Rauminhalt 201,06 ccm), ist am Boden mit einem feinen Nickel-Drahtnetz versehen. Unten ist ein Stück Zinkrohr darüber gelötet, welches an der Seite durchlöchert ist. Vor dem Gebrauch legt man feine angefeuchtete Leinwand auf den Drahtnetzboden des Zylinders, überbindet ihn unten mit einem Stück Kautschuk und füllt zunächst den unteren Teil des Zylinders bis zum Siebboden mit Wasser. Darauf gießt man 200 ccm Wasser von 16° in den Zylinder hinein und bringt genau über dem Wasserspiegel eine Marke an. Der über der Marke stehende Blechrand wird abgefeilt, so daß der Zylinder mit Leinwandlappen genau 200 ccm Rauminhalt besitzt und zu gleicher Zeit zur Bestimmung des Volumgewichtes des Bodens benutzt werden kann. Dieses Gefäß wird bei dem eigentlichen Versuch, nachdem zuvor das feuchte Leinwandläppchen hineingelegt worden ist, gewogen und darauf mit dem Boden gefüllt. Derselbe (die Feinerde desselben, s. oben S. 6 u. 12) muß vollständig lufttrocken sein (bei einem größeren Wassergehalt erhält man ganz andere, zu hohe Ergebnisse, weil dann die Teilchen des Bodens sich nicht so dicht nebeneinander legen, die Zwischen-

[1]) Früher wurden von E. Wolff viereckige Kästchen vorgeschlagen; die Zylinder-Röhren nach Wahnschaffe scheinen jedoch zweckmäßiger zu sein.

räume oder Poren also mehr Wasser aufzunehmen vermögen); er wird in einer Reibschale vorher unter gelindem Druck so fein und gleichförmig zerrieben, als möglich ist, ohne die etwa vorhandenen kleinen Steinchen zu zerstoßen. Die Erde wird sodann in kleinen Mengen in den Zinkzylinder geschüttet und jedesmal durch gelindes Aufklopfen des Zylinderchens auf eine weiche Unterlage ein dichtes und gleichförmiges Zusammensetzen der Bodenteilchen bewirkt, bis zuletzt der ganze Zylinder mit Erde angefüllt ist. Man stellt nun den mit Boden gefüllten Zylinder, nachdem er gewogen worden ist, so tief in einer Glaswanne in Wasser, daß der Siebboden 5—10 mm in das Wasser hineinreicht, stellt eine Glasglocke darüber, um die Luft abzuhalten, und läßt die Erde von untenher sich mit Wasser vollsaugen. Die Feuchtigkeit erscheint je nach der Beschaffenheit des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit an der Bodenoberfläche; man läßt den Apparat im Wasser stehen, bis nach wiederholtem Wägen nur noch höchst unbedeutende Gewichtsveränderungen zu bemerken sind. Die gesamte Gewichtszunahme ergibt die Menge des absorbierten Wassers.

Fast ganz dieselben Ergebnisse wie bei dem Vollsaugen des lufttrocknen, feinpulverigen Bodens von untenher erhält man, wenn man eine gleich dicke Schicht der Erde (16—17 cm) in ein ähnliches, mit Trichterrohr versehenes Zink-



Fig. 10. Zinkzylinder zur Bestimmung der Wasserkapazität.

zylinderchen unter ganz gleichen Verhältnissen einfüllt, sodann von oben mit Wasser vorsichtig übersättigt und den Überschuß des Wassers durch das Trichterrohr abtropfen läßt. Hierbei muß, wie bei allen Versuchen über die Wasserkapazität, die Temperatur beobachtet werden, weil mit der Erhöhung der letzteren die erstere mehr oder weniger sich vermindert.[1])

Bei der Bestimmung der Wasserkapazität ist es besonders wichtig, diese Eigenschaft auf den lufttrocknen Zustand des Bodens zu berechnen, weil die prozentigen Verhältnisse der Wasseraufnahme nur in diesem Falle eine deutliche Übersicht gewähren, dagegen bei der bezüglichen Vergleichung sehr verschiedener Bodenarten sich oft fast vollständig ausgleichen oder sogar umkehren, wenn man das Gewicht des bei 100° getrockneten Bodens der Rechnung zugrunde legt. Es ist nämlich die Wasserkapazität, auf den lufttrocknen Zustand des Bodens bezogen, unter den oben angedeuteten Verhältnissen für tonige, humusarme Bodenarten eine entschieden geringere als für ebenfalls humusarme, lehmige und sandige Bodenarten, während bei größerem Humusgehalt überall die Porosität des Bodens und damit zugleich die Menge des absorbierten Wassers deutlich zunimmt. Ein sehr toniger Boden vermochte z. B. 27,3 %, drei ziemlich tonige Bodenarten 30,5, 30,6 und 31,4 %, zwei sandig-lehmige Bodenarten von sehr feinem Korn 33,0 und 36,4 % und ein schwarzer, humusreicher, sandiger Lehmboden 41,2 % Wasser über den lufttrocknen Zustand hinaus aufzunehmen; dagegen gestalteten sich diese Zahlen, wenn man überall das Gewicht des ganz wasserfreien Bodens der Rechnung zugrunde legte, in derselben Reihenfolge: 36,7, 37,4—36,1—37,3, 36,0—39,0, 48,4 %, Zahlenverhältnisse, welche die Eigenartigkeiten der verschiedenen Bodenarten großenteils gar nicht deutlich hervortreten lassen. Richtiger aber ist es, wenn man die Wasserkapazität

[1]) Haberlandt in „Landw. Versuchs-Stationen“ 1866, 8, 458.

überhaupt gar nicht auf das Gewicht des Bodens, sondern stets auf sein Volumen berechnet.

γ) In Wirklichkeit, d. h. bei ganz natürlicher Lage des Bodens ist die Wasserkapazität des letzteren meistens eine noch geringere, als nach dem soeben angedeuteten Bestimmungsverfahren gefunden wird; denn man hat es dann mit noch weit tieferen Säulen der porösen Böden zu tun, und es ist leicht verständlich, daß unter solchen Umständen nur die feinen Kapillarräume mit Wasser gefüllt bleiben, während die größeren Zwischenräume nur vorübergehend das Wasser aufnehmen, bei dem Versinken des letzteren aber die Luft wieder eindringen lassen — einerlei, ob das Wasser von der Oberfläche aus eindringt oder aus der Tiefe aufsteigt, sobald nur in beiden Fällen nach kürzerer oder längerer Zeit die Bewegung des Wassers im Boden aufgehört hat und also hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehaltes ein Gleichgewicht zwischen den oberen und tieferen Schichten eingetreten ist.

Nach fast 14-tägigem, meist sehr starkem und anhaltendem Regen, also im vollständig durchnäßten Zustande fand E. Wolff in Proben, welche in einer Tiefe von 2 bis zu 30 cm entnommen und direkt vom Felde auf ihren Wassergehalt geprüft wurden, bei den oben erwähnten ziemlich tonigen Bodenarten durchschnittlich nur 21,8 %, in den feinsandigen Bodenarten 24,4 %, gegenüber von beziehungsweise 30,8 und 34,7 % (nach Methode β bestimmt), überall auf den lufttrocknen Zustand des Bodens berechnet.

Um den natürlichen Verhältnissen möglichst nahe entsprechende Ergebnisse zu erzielen, verfährt man nach A. Mayer[1]) auf folgende Weise: Eine Glasröhre von 1,5—2 cm Weite wird unten mit Leinwand zugebunden und mit dem lufttrocknen Bodenpulver unter mäßigem Aufstoßen auf eine weiche Unterlage 1 m hoch angefüllt. Die Glasröhre besteht aus 2 Stücken, welche mit einem kurzen Kautschukrohr aneinander befestigt sind. Das untere Stück ist nahezu 0,75 m lang, so daß noch 0,25 m des oberen Stückes mit dem Boden angefüllt werden. So vorbereitet wird rasch so viel Wasser oben aufgegossen, daß vorübergehend die volle oder Gesamt-Wasserkapazität des ganzen Bodens in Anspruch genommen wird. Dabei findet während des Abwärtssinkens des Wassers eine Anfeuchtung der Hohlräume vor ihrer Anfüllung mit Wasser statt. Hierauf wartet man, bis das überschüssige Wasser vollständig abgeflossen ist, öffnet dann sogleich den Kautschukverband, nimmt an dieser Stelle eine genügende Menge des feuchten Bodens heraus, wägt und bestimmt den Gewichtsverlust durch Trocknen bei 100°. Die so dem Gewichte nach sich ergebende Wasserkapazität wird mit Hilfe des „scheinbaren spezifischen Gewichtes“ (siehe unter 3, S. 45) des Bodens auf die Volumeinheit umgerechnet.

Die auf solche Weise erhaltene Zahl kann man als die kleinste (nach Mayer auch absolute) Wasserkapazität bezeichnen; sie fällt für die verschiedenen Bodenarten, je nach der Feinheit und Porosität der Gemengteile, sehr verschieden aus; die Unterschiede sind, entsprechend den natürlichen Verhältnissen, weit größer als bezüglich der „vollen“ Wasserkapazität, deren Bestimmung von keinem praktischen Werte ist. Bei sehr tonigen Bodenarten ist das angegebene Verfahren ein unbequemes, weil das Wasser durch eine so tiefe Schicht überaus langsam hindurchfließt. In solchen Fällen aber kann man auch kürzere Röhren oder die unter β beschriebenen Zinkgefäße anwenden, weil bei sehr tonigen Bodenarten die nach Verfahren β und γ ermittelten Zahlen ziemlich zusammenfallen, vorausgesetzt, dass überall gleiche Porositätsverhältnisse vorhanden sind. Wollny[2]) verwirft jedoch auch in diesem Falle das Verfahren β sowie das später von A. Mayer[3]) abgeänderte

[1]) Landw. Jahrbücher 1874, 3, 771 und Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, 1880, 3, 150.

[2]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, 1885, 8, 204.

[3]) Ebenda 1880, 3, 150.

Verfahren, und redet auch hier dem von ihm abgeänderten A. Mayerschen Verfahren das Wort. Nachdem er das von A. Mayer vorgeschlagene Verfahren nach verschiedenen Richtungen geprüft hat,[1]) schlägt er folgendes Verfahren zur Bestimmung der kleinsten Wasserkapazität vor:

Eine 90 cm lange Zinkblechröhre, deren innerer Durchmesser 4 cm mißt, trägt an beiden Enden rechtwinklig zur Achse eine plattenförmige Erweiterung, 1,5 cm breit. Das untere Ende wird mit starker, sehr grobmaschiger Leinwand zugebunden und der zu untersuchende Boden schichtenweise eingefüllt und mit einem Stößel festgestampft. Auf das obere Ende werden noch 2 je 10 cm lange, ebenfalls 4 cm weite Glasröhren gesetzt. Diese sind zu beiden Enden mit aufgekitteten Messingzylindern versehen, die sich auch rechtwinklig zur Achse des Röhrenstückes zu kreisrunden, vollständig eben geschliffenen, 1,5 cm breiten Platten erweitern. Diese Platten werden eingefettet, aufeinandergelegt und die aneinanderstoßenden Platten vermittels je dreier hölzernen Klemmen fest aufeinandergepreßt. Das mit der Blechröhre verbundene Glasrohr wird ebenfalls fest mit Boden gefüllt, während dies beim zweiten bloß im unteren Teil geschieht, damit, wenn beim Anfeuchten sich der Boden noch setzen sollte, etwas in die erste Röhre nachrutschen kann und diese stets mit Boden vollgefüllt bleibt. Es wird nun der noch freie Teil der oberen Glasröhre mit Wasser gefüllt und dies so oft wiederholt, bis das Wasser unten angelangt ist. Um dies beobachten zu können, befindet sich in der Wand des untersten Endes der Blechröhre ein 2 cm breiter, 10 cm hoher, durch eine Glasplatte verdeckter Schlitz. Um die Verdunstung am unteren Ende der Röhre zu verhüten, wird sie mit dem verbreiterten Rande auf eine Glasplatte gestellt.

Sobald das Wasser am unteren Ende angelangt ist, wird das überschüssige Wasser von der Oberfläche abgehoben und das Glasrohr oben mit einem Korke verschlossen, durch dessen Mitte eine oben in eine Spitze ausgezogene Glasröhre führt, um eine Verdunstung zu vermeiden. Hierauf läßt man noch 36 Stunden stehen. Sodann werden nach Entfernung der Klemmen die einzelnen Röhrenstücke mit einem Platinblech auseinandergeschnitten und die beiden Enden der mit der Blechröhre verbundenen Glasröhre mit je einer Glasplatte bedeckt, um jede Verdunstung zu verhindern. Es wird nun gewogen und aus dem Gewicht nach Abzug desjenigen des Röhrenstückes und der Glasplatten ergibt sich das Gewicht des feuchten Bodens. Letzterer wird sorgfältig in eine größere Porzellanschale gebracht und bei 100° getrocknet. Vor dem Wägen läßt man ihn 24 Stunden an der Luft stehen, um ihn lufttrocken zu machen. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht des feuchten und des trocknen Bodens ergibt sich der Wassergehalt, welcher volumprozentig berechnet wird. Das Volumen des Glasröhrenstückes wird vorher mit destilliertem Wasser bei 17,5° genau ermittelt.

Die nach dem zuletzt erwähnten Verfahren bestimmte kleinste oder absolute Wasserkapazität läßt zugleich erkennen, wie viel nach Volumprozenten noch an Luft in dem mit Wasser gesättigten Boden vorhanden ist; man braucht nur das Volumen des aufgenommenen Wassers mit der unter sonst gleichen Verhältnissen ermittelten Gesamt-Porosität des Bodens (s. No. 4, S. 45) zu vergleichen.

Da der Einfluß des Untergrundes, des Grundwassers, der Lagerung des betreffenden Bodens zur Umgebung im Laboratorium nicht geprüft werden kann, so empfiehlt R. Heinrich, die Bestimmung der Wasserkapazität auf freiem Felde vorzunehmen.[2]) Jedoch sei auf dieses Verfahren, welches jedenfalls nur selten zur Anwendung kommen dürfte, nur verwiesen.

---

[1]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, 1885, 8, 177 u. ff.

[2]) R. Heinrich, Über Prüfung der Wasserkapazität. Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, 1886, 9, 259.

8. Bestimmung des Wasser-Aufsaugungsvermögens, der Kapillar-Anziehung des Bodens. Das Aufsaugungsvermögen (Kapillaranziehung) des Bodens für Wasser, wenn das letztere von untenher in den Boden aufsteigen muß, wird in der Weise bestimmt, daß man in Zentimeter eingeteilte Glasröhren von 80 cm Höhe und 1,5 bis 2 cm Durchmesser am unteren Ende mit feiner Leinwand verschließt, die mit einem Kautschukring befestigt wird und unter gelindem Aufklopfen nach und nach mit dem feinpulverigen Boden anfüllt, dann mit dem unteren Ende 1—2 cm tief in Wasser stellt und ermittelt, wie lange Zeit erforderlich ist, bis die Feuchtigkeit von untenher bis zu einer gewissen Höhe (30—50—70 cm) in dem Boden aufsteigt oder auch wie hoch die erstere im Verlaufe einer gewissen Zeit (1—2—4—8—16—24—48 usw. Stunden) sich erhebt.

Dieselben 6 Bodenarten, von denen schon mehrfach die Rede war, verhielten sich hierbei in der Weise, daß die Feuchtigkeit innerhalb der angegebenen Zeit die folgende Höhe erreichte:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Nach 24 Stunden	27,3	38,0	16,7	36,3	8,0	28,8	cm.
„ 48 „	35,9	50,8	24,5	49,2	11,9	40,5	„
„ 72 „	41,5	59,5	30,0	57,9	15,2	49,1	„
„ 96 „	44,4	66,2	33,5	63,8	17,5	55,1	„
„ 120 „	46,7	70,0	36,3	68,5	19,2	60,5	„

Man sieht hieraus sehr deutlich, daß ein größerer Tongehalt und teilweise auch der Humus das Aufsteigen der Feuchtigkeit aus dem Untergrunde in die oberen Schichten des Bodens sehr verlangsamt. In der Tat hatte das Wasser die Höhe von 70 cm in dem Boden No. 2 nach 5 Tagen erreicht, in No. 4 nach 6 Tagen, in No. 6 nach 8 Tagen, in No. 3 dagegen erst nach 72 Tagen, in No. 1 nach etwa 100 und in No. 5 gar erst nach 175 Tagen.

Dieselben Apparate oder auch etwas kürzere, 40 cm lange Glasröhren kann man benutzen, um zu beobachten, bis zu welcher Tiefe und wie schnell eine gewisse Wassersäule (z. B. von 4 oder 8 cm) von obenher in die völlig lufttrockne Erde eindringt. Bezüglich der Tiefe des Eindringens hat man zwei Beobachtungsumstände zu unterscheiden:

a) den Augenblick, wo das flüssige Wasser von der Oberfläche des Bodens verschwunden, also in ihn eingedrungen ist, und dann

b) die Tiefe, bis zu welcher die Feuchtigkeit überhaupt in den Boden eindringt, also den Zeitpunkt, wo ein Stillstand im weiteren Versinken des Wassers eintritt, wenn nämlich die tieferen Schichten noch vollkommen lufttrocken sind.

Bei Versuchen mit den obigen sechs Bodenarten ergab sich, daß eine 4 cm hohe Wassersäule in den lufttrocknen Boden einsickerte in

Boden	1	2	3	4	5	6	
nach	4,3	1,8	10,3	3,0	21,0	4,3	Stunden,

und zwar bis zu einer Tiefe von

a)	11,0	12,0	11,4	13,3	11,7	12,0	cm.
b)	13,0	18,1	13,0	19,0	12,0	15,5	„

Als abermals eine Wassersäule von 4 cm auf den in den oberen Schichten bereits feuchten Boden gebracht wurde, verschwand jetzt das Wasser von der Oberfläche erst in

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
21,5	9,0	42,0	14,0	80,0	22,0	Stunden,

und die Feuchtigkeit erstreckte sich nun bis zu einer Tiefe von

a)	21,1	24,3	22,0	25,2	23,0	25,1	cm.
b)	23,9	30,0	23,5	30,0	24,7	30,0	„

Die Feuchtigkeit wird daher von einem feinkörnigen Sand- und Lehmboden nicht allein am raschesten aufgenommen, sondern verteilt sich darin auch bis zu der verhältnismäßig größten Tiefe, vorausgesetzt, daß der Boden vorher ganz lufttrocken und nicht vielleicht in den tieferen Schichten teilweise oder ganz mit Wasser gesättigt war.

9. Bestimmung der Verdunstungsfähigkeit des Bodens. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur im Schatten haben alle Bodenarten, selbst wenn sie in ziemlich dicken Schichten dem Versuch unterworfen werden — wenigstens solange noch eine reichliche Menge von Feuchtigkeit zugegen ist — ein beinahe gleiches Verdunstungsvermögen, d. h. die absolute Menge des in einer bestimmten Zeit verdunsteten Wassers ist fast nur bedingt durch die Größe der Oberfläche des die Feuchtigkeit ausdunstenden Bodens und durch die Temperatur der umgebenden Luft. Außerdem ist die Verdunstung in diesem Falle eine so überaus langsame, daß man Monate gebraucht, bis nur 100—150 g des mit Wasser gesättigten Bodens in einer 4—6 cm mächtigen Schicht den völlig lufttrocknen Zustand wieder angenommen haben.

Es wurden z. B. die obigen sechs in ihrem Humus-, Ton- und Sandgehalt sehr verschiedenen Böden[1]) in Mengen von ungefähr 30 g (A), 60 g (B) und 150 g (C) und in Schichten von bezw. $1^1/_2$, 3 und $5^1/_2$ cm Mächtigkeit (in Zinkkästchen von gleicher Oberfläche, aber verschiedener Tiefe) mit Wasser gleichförmig und vollständig gesättigt und während ihrer Aufbewahrung an einem zug- und sonnefreien Platze von Zeit zu Zeit auf ihre durch Verdunstung des Wassers bewirkte Gewichtsabnahme geprüft. Im Verlaufe von 96 Stunden waren verdunstet:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
A . .	7,689	6,854	6,545	6,523	7,145	7,191	g Wasser.
B . .	6,833	6,068	6,046	5,920	6,037	6,037	„ „
C . .	6,81	5,96	5,92	6,16	6,40	6,67	„ „

Ferner in einer noch kleineren Menge von nur 10 g des lufttrocknen Bodens:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
24 Stunden	1,751	1,734	1,644	1,610	1,588	1,428	1,576	g Wasser.
48 Stunden	3,609	3,731	3,411	3,396	3,264	3,009	3,220	„ „

Die Differenz in den sehr verschiedenartigen und andererseits die Übereinstimmung bei den unter sich ziemlich gleichartigen Böden (2 und 4, 3 und 6) tritt hier offenbar nicht scharf genug hervor.

Nur wenn man die natürlichen Verhältnisse möglichst nachahmt, indem man den Boden in hinreichend dicken Schichten im Freien dem wechselnden Einfluß des direkten Sonnenlichtes und des Schattens aussetzt, werden die Eigenartigkeiten der verschiedenen Bodenarten deutlich bemerkbar. Es ist wünschenswert, daß hierbei immer eine oder zwei schon früher in dieser Richtung untersuchte Bodenarten gleichzeitig mit dem neu zu prüfenden Boden zu dem Versuche benutzt werden, weil man auf solche Weise bessere Anhaltspunkte zur Beurteilung der betreffenden Eigenschaft erhält.

Man benutzt zu derartigen Versuchen die oben beschriebenen Zinkzylinder, in welchen man den sorgfältig eingefüllten Boden von untenher mit Wasser sich vollsaugen läßt, steckt jedes in eine eng anschließende Hülse von dicker Pappe und stellt hierauf die Kästchen mit den verschiedenen Bodenarten nebeneinander in ein Holzkistchen, welches mit dem Deckel gerade die Höhe der Zinkkästchen hat. Das Holzkistchen wird mit einem Deckel verschlossen, welcher entsprechend dem Durchmesser der Zinkkästchen Ausschnitte hat, so daß, wenn

[1]) Die Ergebnisse der ausführlichen Untersuchung dieser 6 Bodenarten findet man in der „Beschreibung der land- und forstwirtschaftlichen Akademie Hohenheim", Stuttgart 1863, S. 131 ff. zusammengestellt.

das Ganze vor ein nach Süden ausgehendes Fenster oder auch ganz ins Freie gestellt wird, die direkten Sonnenstrahlen nur auf die Oberfläche der Erden einwirken können.

Alle 24 Stunden (oder nach Umständen nur von 3 zu 3 Tagen) werden die Zinkzylinderchen aus den Hülsen herausgenommen, der Gewichtsverlust ermittelt und diese Wägungen je nach der Witterung 14 Tage bis 4 Wochen fortgesetzt, auch mehrmals täglich die Temperatur der Luft in der Nähe des Apparates, der Feuchtigkeitszustand der Luft, der jeweilige Barometerstand, sowie die Beschaffenheit des Himmels beobachtet. Anfangs wird man bemerken, daß die Verdunstung bei allen mit Wasser völlig gesättigten Bodenarten auch in der heißen Sonne eine ziemlich gleiche ist, bald aber wird die Schnelligkeit der Verdunstung bei den ton- und humusreichen Bodenarten weit geringer als bei den sandigen, überhaupt denjenigen Böden, welche eine große Kapillarkraft besitzen und die Feuchtigkeit aus den tieferen Schichten rasch an die Oberfläche steigen lassen. Es tritt ein Punkt ein, wo die Unterschiede in der Verdunstung am größten sind, von welchem Punkt an sie wieder abnehmen, bis die verschiedenen Bodenarten unter gleichen äußeren Verhältnissen eine Zeitlang ziemlich gleichviel Feuchtigkeit ausdunsten und von diesem Punkte an abermalige Unterschiede sich einstellen, so aber, daß von jetzt an die ton- und humusreichen Böden schneller ausdunsten als die Sandböden, weil die letzteren bereits fast bis auf den lufttrocknen Zustand ausgetrocknet sind, die ersteren aber noch eine beträchtliche Menge Feuchtigkeit enthalten. Da die Menge des Bodens und des ursprünglich aufgenommenen Wassers in jedem Zylinderchen bekannt ist, so kann leicht die jedem Zeitpunkte entsprechende Menge des verdunsteten Wassers in Prozenten des lufttrocknen Bodens oder der ursprünglich vorhandenen Wassermenge berechnet werden.

Um den beschriebenen Verlauf der Verdunstung noch besser zu verdeutlichen, seien hier die von E. Wolff bei einer derartigen Versuchsreihe mit 6 Bodenarten von sehr verschiedener Zusammensetzung erhaltenen Ergebnisse kurz mitgeteilt. No. 1 ist ein schwarzer, humusreicher und kalkhaltiger Lehmsandboden, die übrigen Bodenarten sind sämtlich humusarm, und zwar No. 2 und 4 sehr feinkörnig, sandig-lehmig, No. 3 und 6 ziemlich tonig, No. 5 sehr tonig. Es ist zu bemerken, daß die Böden am Tage bei heißem, hellem Wetter 8 Stunden lang ($^1/_2$8 Uhr morgens bis $^1/_2$4 Uhr nachmittags) von dem direkten Sonnenlichte (August 1862) getroffen wurden, während der übrigen Zeit des Tages aber im Schatten, teils im Freien vor dem Fenster, teils im Zimmer standen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Lufttrockner Boden . . .	166,9	181,8	192,5	194,7	207,7	196,8 g.
Absorbiertes Wasser . . .	68,71	66,13	60,54	64,31	56,68	59,95 „
„ „ in Prozenten des lufttr. Bodens	41,2	36,4	31,4	33,0	27,3	30,6 %.
Es verdunsteten von dem Wasser:						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.— 3. Tage	16,18	19,58	17,97	19,46	15,78	21,52 g.
4.— 6. „	11,66	17,20	10,36	14,63	6,81	11,58 „
7.—12. „	9,59	12,52	8,32	11,52	7,24	7,69 „
4. Periode	8,56	8,58	9,31	8,59	8,84	8,01 „
5. Periode	7,26	5,34	8,22	6,30	9,08	7,14 „
Also verdunsteten in den ersten 12 Tagen an Wasser:						
	37,43	49,24	36,65	45,61	30,01	39,59 g
oder in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Wassers:						
	54,5	74,5	60,5	70,9	52,9	66,0
oder in Prozenten des lufttrocknen Bodens:						
	22,4	27,1	19,0	23,4	14,4	20,2

Man wird also die Verdunstung vorzugsweise von dem Punkte an, wo das Kennzeichen bei der Verdunstung in den einzelnen Böden deutlich hervortritt, bis zu dem Punkte, wo dasselbe wiederum verschwindet, zu verfolgen haben, und zwar wo möglich stets im Vergleich mit zwei Normal-Bodenarten, einem recht sandigen und einem tonreichen Boden von mittlerem Humusgehalt.

Eine bedeutend raschere Verdunstung der Feuchtigkeit wird bewirkt, wenn man zu den vergleichenden Versuchen nach W. Wolf[1]) aus feinem Drahtnetz verfertigte Würfel von 6 cm Durchmesser nimmt. Diese werden unter gelindem Aufklopfen nach und nach mit dem lufttrocknen Boden gefüllt, nachdem man vorher den Boden und die inneren Seitenflächen des Drahtnetzwürfels mit entsprechend großen Stücken von Filtrierpapier belegt hat, um das Durchfallen der Feinerde zu verhindern. Hierauf bestimmt man das Gewicht des betreffenden Bodens, stellt die untere Fläche des Würfels etwa 2 cm tief in destilliertes Wasser und läßt auf diese Weise den Boden mit Wasser sich vollsaugen. Der Apparat wird dann frei aufgehängt und unter Beobachtung der Lufttemperatur der Gewichtsverlust nach einer bestimmten Zeit ermittelt.

Aus 6 verschiedenen Bodenarten, welche in vollständig mit Wasser gesättigtem Zustande je nach ihrer Beschaffenheit 47 bis 67 % Wasser enthielten, verdunsteten schon im Verlaufe von 24 Stunden 22,7 bis 31,4 % des gesamten Feuchtigkeitsgehaltes.

Es sei hier noch auf die Arbeit von C. Eser[2]) verwiesen.

10. Bestimmung der Filtrationsfähigkeit des Bodens. Um das Durchsickern des Wassers durch den Boden oder das wasserdurchlassende Vermögen des Bodens der Menge nach zu bestimmen, wird ein viereckiges, ungefähr 25 cm hohes und 3 cm im Quadrat weites Zinkkästchen, welches unten mit einem trichterförmigen Ansatz und engen Abflußrohr versehen ist, zuerst am unteren Ende mit lockerer Baumwolle verschlossen, so daß die Baumwolle durch das Trichterrohr hindurchgeht und aus ihm noch ein wenig hervorragt. Hierauf wird etwas grober Quarzsand auf die Baumwolle geschüttet und damit die trichterförmige Vertiefung des Apparates ausgefüllt; man feuchtet den Sand und die Baumwolle mit Wasser an und wägt den Apparat. Dann füllt man unter gelindem Aufklopfen lufttrocknen, feinpulverigen Boden hinein, bis die ganze Bodenschicht eine Mächtigkeit von etwa 16 cm erreicht hat; der Apparat mit dem lufttrocknen Boden wird wieder gewogen, um das Gewicht des eingefüllten Bodens zu ermitteln, und der letztere sodann durch vorsichtiges und allmähliches Übergießen mit Wasser gesättigt. Nach dem Abtropfen des überschüssigen Wassers bestimmt man durch Wägen des ganzen Apparates die Menge des aufgenommenen Wassers und somit die Wasserkapazität des Bodens, welche man nach diesem Verfahren fast genau übereinstimmend findet mit derjenigen, die durch Vollsaugen des Bodens mit Wasser (s. 7. β, S. 50) ermittelt wird. Man gießt nun vorsichtig, ohne den Boden an der Oberfläche aufzuwühlen, 8 cm hoch Wasser (welche Wassersäule in dem betreffenden Apparat 60 bis 70 g wiegt) auf den nassen Boden und beobachtet, wie lange Zeit verfließt, bis das Abtropfen ganz aufhört oder auch bis genau 50 ccm Wasser durch den Boden hindurchgesickert sind, während welcher Zeit man die obere Öffnung des Zinkkästchens mit einer kleinen Glasplatte bedeckt hält. Das Abtropfen beginnt augenblicklich nach dem Aufgießen des Wassers auf den mit Feuchtigkeit gesättigten Boden und hört sofort auf, sobald die Flüssigkeit an der Oberfläche des Bodens vollständig verschwunden ist. Bei der Wiederholung des Versuches wird fast immer

---

[1]) Landw. Jahrbücher, 1873, 2, 383.

[2]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, 1884, 7, 1.

mehr Zeit zum Durchsickern des Wassers erfordert, als das erste Mal. Man kann daher den Versuch etwa dreimal wiederholen und aus den erhaltenen Ergebnissen das Mittel ziehen.

Bei den oben genannten 6 Bodenarten dauerte z. B. das Durchsickern einer 8 cm hohen Wassersäule durch eine 16 cm mächtige Erdschicht nach Stunden:

Boden	1	2	3	4	5	6
1 mal . .	23	19	153	22 1/2	100	60 1/2
2 „ . .	30	20	193	26	143	77
3 „ . .	40	22	218	29	156	89
Mittel	31,0	20,3	188,0	25,8	133,0	75,8.

Die zum Versuche benutzten Bodenarten waren überaus feinkörnig und zum Verschlammen sehr geneigt. Bei mehr grobkörnigen Erden und wenn das jedesmalige Aufgießen des Wassers mit äußerster Vorsicht geschieht, sind die Unterschiede bei der Wiederholung des Versuches weniger groß.

Wollny hat zu seinen Untersuchungen[1]) den Apparat von D. v. Welitschkowsky[2]) (Fig. 11, S. 59) benutzt. Hier befindet sich der Versuchsboden in einem zylindrischen Gefäß von 5 cm Durchmesser. Dasselbe ist unten mit einem aus feinem Drahtnetz hergestellten Boden und oben mit einer Muffe versehen. Letztere dient zur Aufnahme der Röhre b und ist mit letzterer durch einen breiten Kautschukring wasserdicht verbunden. Die Röhre b, deren Boden gleichfalls aus einem feinen Drahtnetz besteht, trägt an der einen Seite in Absätzen von je 10 zu 10 cm Tuben von 1,5 cm Durchmesser, auf der entgegengesetzten Seite ein Wasserstandsrohr, an welchem unten ein Hahn angebracht ist. Das mit Erde gefüllte Gefäß a ruht auf einem Ring, der in dem Trichter c angebracht ist; letzterer ist mit einer durch einen Hahn verschließbaren Abflußröhre versehen.

Bei der Ausführung des Versuches werden die seitlichen Ausflußöffnungen bis auf eine mit Pfropfen verschlossen. An der frei bleibenden, einem bestimmten Wasserdruck entsprechenden Öffnung wird eine Glasröhre d, an der ein Kautschukschlauch e angebracht ist, wasserdicht angesetzt. Nunmehr wird durch die mit der Wasserleitung verbundene Glasröhre f Wasser, zunächst in einem langsamen Strom, in den Apparat eingeleitet. Durch den Anstau steigt es bis zu d und fließt dann durch e ab; durch Regelung des Wasserleitungshahnes ist es möglich, das Wasser in b auf gleicher Höhe zu halten. Die durch den Boden des Gefäßes a und durch die an dem Trichter c befindliche Röhre abfließende Wassermenge wird aufgefangen und gewogen. Da in der ersten Zeit nach der Zufuhr Schwankungen auftreten, wird mit dem Abmessen so lange gewartet, bis die abfließenden Wassermengen gleich sind. In den Versuchen über den Einfluß des Druckes auf die den Boden durchsickernde Wassermenge wird mit Wassersäulen von verschiedener Höhe gearbeitet.

11. Bestimmung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Wasserdampf (vergl. hierzu das neue Verfahren von A. Mitscherlich: „Bestimmung der Hygroskopizität“ No. 18 S. 67). Die Fähigkeit des Bodens, aus der umgebenden Luft Feuchtigkeit zu absorbieren, Wasserdampf in sich zu verdichten, kann nach 4 verschiedenen Richtungen mit gegenseitig vergleichbaren Ergebnissen ermittelt werden.

a) Die genau abgewogene Probe (10 bis 20 g) wird in einem flachen, quadratförmigen Zinkkästchen über eine Fläche von 25 qcm gleichförmig ausgebreitet und

---

[1]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, 1891, **14**, 1.
[2]) Archiv f. Hygiene, 1884, 2, 499.

im Verlaufe von einigen Tagen unter Beobachtung der jedesmaligen Lufttemperatur werden durch mehrfache Wägungen die etwaigen Gewichtsveränderungen ermittelt, bis das Gewicht bei ziemlich gleicher Temperatur fast genau gleich bleibt. Durch Trocknen der Probe bei 100° erfährt man sodann, wieviel hygroskopisches oder mechanisch absorbiertes Wasser der Boden im lufttrocknen Zustande bei mittlerer Temperatur zurückzuhalten vermag. Von Interesse wird es auch sein, das Verhalten des lufttrocknen Bodens beim Trocknen über Schwefelsäure (unter der Glasglocke), sowie bei mäßig erhöhter Temperatur, unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes, oder besser auf die Weise zu ermitteln, daß man die Gewichtsabnahme bei künstlich erhöhter, aber gleichmäßig andauernder Lufttemperatur, z. B. bei 20°, bei 30° und bei 40° genau beobachtet.

Zu einem ähnlichen Ergebnis bei vergleichenden Untersuchungen wird man gelangen, wenn man die abgewogene Bodenprobe in dem Zinkkästchen zunächst bei 100° oder über Schwefelsäure austrocknet und dann die Gewichtszunahme beobachtet, welche bei mittlerer Lufttemperatur durch Absorption von Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft bedingt ist.

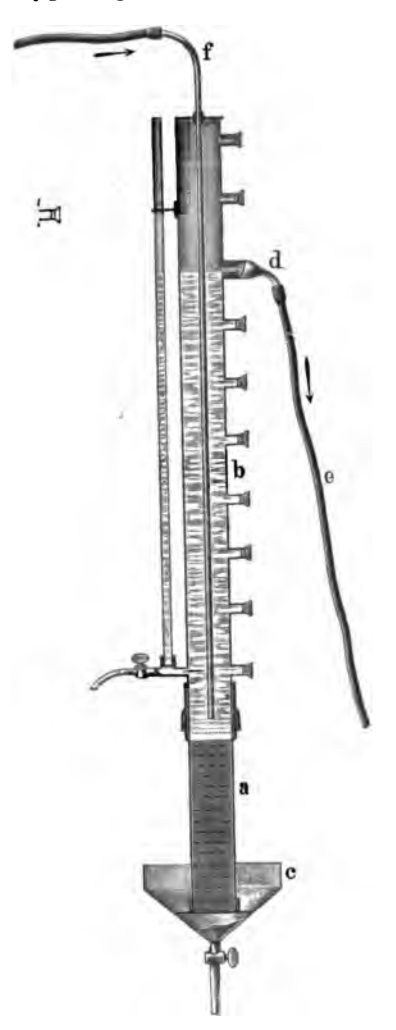


Fig. 11.
Apparat zur Bestimmung der Filtrationsfähigkeit des Bodens.

Bei ziemlich gleichem Humusgehalt verschiedener Bodenarten steht die Menge des absorbierten und von dem lufttrocknen Boden zurückgehaltenen Wassers im nahen Zusammenhange mit der Menge des vorhandenen Tones. Durch Zunahme der Humussubstanz erhöht sich die in Rede stehende Eigenschaft des Bodens beträchtlich, so daß ein humusreicher Sandboden oft ebensoviel und mehr Feuchtigkeit im lufttrocknen Zustande zurückhält, als ein humusarmer Tonboden. Die Mengen der von verschiedenen Bodenarten bei gleicher Lufttemperatur absorbierten oder zurückgehaltenen Feuchtigkeit schwanken sehr bedeutend und bewegen sich im allgemeinen in den Grenzen von 0,5 und 7 % des wasserfreien Bodens. Beim Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es einer Zeit von 4—7 Tagen, bis ein gleichbleibendes Gewicht eintritt, und der stattgefundene Gewichtsverlust ist dann um 0,2—1,5 % geringer, als wenn das Trocknen bei 100° vorgenommen wurde.

b) Der lufttrockne Boden vermag in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum bei gleicher mittlerer Temperatur noch mehr Feuchtigkeit aufzunehmen. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wird dieselbe völlig lufttrockne Probe von a in dem flachen Zinkkästchen über ein Gefäß gestellt, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist, und das Ganze mittels einer Glasglocke luftdicht abgeschlossen. Man

bestimmt alsdann drei- bis viermal nach jedesmal 24 Stunden die Gewichtszunahme der Bodenprobe. Gleichzeitig muß man unter dieselbe Glasglocke auch ein leeres Zinkkästchen von genau gleicher Größe stellen und beobachten, ob und wieviel dieses an Gewicht zunimmt. Auch durch Hinstellen in einen feuchten Kellerraum bei einer Temperatur von etwa 15° läßt sich die in ähnlicher Weise stattfindende Gewichtszunahme des Bodens ermitteln.

Sandige und lehmige Bodenarten sättigen sich auf diese Weise schon im Verlaufe der ersten 24 Stunden fast vollständig mit Feuchtigkeit und bleiben dann im Gewicht unverändert oder nehmen nur überaus langsam noch weiter an Gewicht zu, wenn nicht vielleicht ungewöhnlich große Mengen von leicht löslichen und zerfließlichen Salzen zugegen sind, wodurch überhaupt die Eigenschaft des Bodens, Feuchtigkeit aus der Luft zu absorbieren, sehr wesentlich verändert und erhöht wird. Sehr tonige und auch humusreiche Bodenarten müssen aber, selbst in der kleinen, zu diesem Versuche zu verwendenden Probe von etwa 10 g, wenigstens 3—4 Tage unter der Glasglocke stehen, bis sie mit Feuchtigkeit ziemlich gesättigt sind. Natürlich ist stets auch die Temperatur der mit Wasserdampf beladenen Luft im Apparate zu beobachten und zu vermerken. Die Menge der von den völlig lufttrocknen Bodenarten absorbierten Feuchtigkeit ist wiederum hauptsächlich durch deren Ton- und Humusgehalt bedingt. jedoch sind die Schwankungen bei verschiedenen Bodenarten im allgemeinen nicht so beträchtlich, wie bezüglich der von dem lufttrocknen Boden unter gewöhnlichen Verhältnissen zurückgehaltenen Feuchtigkeit; sie bewegen sich meistens nur zwischen 0,2 und 2,5 % des wasserfreien Bodens (vergl. No. 18).

c) Dieselben Zinkkästchen und dieselben Bodenproben wie in a und b kann man auch benutzen zu Beobachtungen über die Absorption von Feuchtigkeit, wenn man den Boden über Nacht im Freien dem Einfluß eines mehr oder weniger starken Taufalles aussetzt. Man hat hierbei möglichst sorgfältige Vermerke zu sammeln über die Stärke des Taufalles, die Lufttemperatur und über die Klarheit oder teilweise Bedeckung, überhaupt den Zustand des Himmels. Auch hat man das Verhalten des Bodens zu beobachten, indem man die Kästchen mit gleichen Gewichtsmengen des Bodens und unter sonst ganz gleichen Verhältnissen teils auf eine freie, pflanzenleere, dem frisch bestellten Acker ähnliche Fläche, teils aber auf einen mit dichter Grasnarbe überzogenen Platz stellt.

d) Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß die Beobachtungen in b und c hauptsächlich dann ein praktisches Interesse gewinnen, wenn man sie nicht allein mit ganz kleinen und im Zustande der größten Auflockerung befindlichen Bodenproben anstellt, sondern die Versuche gleichzeitig ausdehnt auf das Verhalten mehr oder weniger mächtiger Schichten des Bodens in mit Wasserdampf gesättigtem Raume oder im Freien während der Nacht unter dem Einfluss der atmosphärischen Abkühlung und der Tauniederschläge. Zu diesem Zweck kann man Zinkkästchen von gleichem Durchmesser und gleicher Flächenausdehnung wie in a, aber von größerer Tiefe benutzen, so daß die Bodenschicht eine Dicke erhält in verschiedenen Kästchen von etwa 0,5, 1,5 bis 3 und 6 cm. Der Boden muß überall im völlig lufttrocknen und in einem gleichförmig feinerdigen Zustande vorhanden sein; es wird genau ermittelt, teils wieviel Feuchtigkeit von den verschieden dicken Bodenschichten innerhalb einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, teils wie tief die Feuchtigkeit in dem gleichen Zeitraum in den Boden eindringt, teils endlich wie lange Zeit erforderlich ist (bei Beobachtungen in dem mit Wasserdampf gesättigten Raum), um die verschieden dicken Bodenschichten mit der unter den vorhandenen Verhältnissen zu absorbierenden Feuchtigkeit ziemlich vollständig zu sättigen. Bemerkt sei hier, daß E. Heiden[1]) aus seinen Versuchen

[1]) E. Heiden, Denkschr. z. Feier d. 25jähr. Bestehens d. agrik.-chem. Versuchs-Station Pommritz, 1883, 164 und Wollny, Forschungen auf dem Gebiet der Agrikultur-Physik, 1884, 7, 324.

zu dem Ergebnis gelangt, daß das Kondensationsvermögen der Ackererden für Wassergas fast gleich null ist.

12. Bestimmung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Nach W. Wolf[1]) verschließt man 50—100 g des lufttrocknen Bodens in Gläser von genau bekanntem Luftinhalt (etwa 500 ccm) luftdicht unter Hinzufügung von so viel ccm destilliertem Wasser, daß der zu untersuchende Boden einen Feuchtigkeitsgehalt von 20 % besitzt. Nach etwa 8—14 Tagen wird die Luft auf Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure untersucht und man erfährt so, wieviel Sauerstoff verschwunden und wieviel Kohlensäure gebildet ist; der Stickstoff der Luft verändert sein Volumen fast gar nicht.

Handelt es sich bloß um Bestimmung des Absorptions-Koeffizienten des Bodens für Sauerstoffgas, so durchfeuchtet man etwa 25 g Boden nach Fr. Schulze mit ziemlich konzentrierter Kalilauge in einem Gläschen, verbindet letzteres luftdicht mit einem Azotometer, in welchem ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft mit Quecksilber abgesperrt ist, und schüttelt während des Versuches wiederholt um. Die Verminderung des im ganzen Apparat enthaltenen Luftvolumens (nach 1—4 Tagen) ergibt die Menge des absorbierten Sauerstoffs.

Es sei hier auf eine Arbeit von G. Ammon[2]) „Untersuchungen über das Kondensationsvermögen der Bodenkonstituenten für Gase“ verwiesen.

13. Bestimmung der Luftdurchlässigkeit des Bodens.[3]) Für diesen Zweck sei hier der von G. Ammon[4]) benutzte Apparat empfohlen, der auch ohne Zeichnung verständlich ist, nämlich:

In 2 Gasometern wird Luft komprimiert, für gewöhnlich durch das überstehende Wasser, wenn stärkerer Druck notwendig ist, durch eine Wassersäule, die sich in einer an das Einflußrohr angeschraubten Trichterröhre befindet. Die Röhren, durch welche die Luft aus dem Gasometer tritt, jede durch einen Hahn verschließbar, werden durch eine Glasröhre verkuppelt, welcher in der Mitte rechtwinklig eine zur Ableitung der Luft bestimmte Glasröhre angesetzt ist. Die Verwendung zweier Gasometer macht es möglich, den Versuch in beliebiger Dauer ununterbrochen fortzusetzen; während nämlich der eine in Tätigkeit ist, wird das Füllungswasser des anderen abgelassen. Die Ableitungsröhre steht mit einer Gasuhr, die bis auf $^1/_{100}$ l genau die durchgehenden Luftvolumina angibt, in Verbindung; die Hähne am Zu- und Ableitungsrohre der Gasuhr gestatten die Regelung des Druckes in sehr vollkommener Weise. Aus der Gasuhr gelangt die Luft in eine mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre, von hier aus in die Trockenflasche, die unten mit konzentrierter Schwefelsäure, in ihrem oberen Teile mit durch Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist, und aus dieser in den Kühl- bezw. Wärmeapparat, in welchem die Luft durch ein von Wasser von gleichbleibender Temperatur umgebenes 8 m langes Schlangenrohr geleitet wird. Aus letzterem wird die Luft in die eigentliche Versuchsröhre geleitet. Diese besteht aus einer 1,25 m langen, 0,05 m im Durchmesser weiten, aufrecht

---

[1]) Landw. Jahrbücher, 1873, 2, 407.

[2]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiet der Agrikultur-Physik, 1879, 2, 1.

[3]) Es sei hier auf folgende Arbeiten verwiesen:
J. Renk, Wollny, Forschungen auf dem Gebiet der Agrikultur-Physik, 1879, 2, 339.
G. Ammon, ebenda 1880, **3**, 218.
H. Fleck, „ 1880, **3**, 245.
R. Heinrich, „ 1883, **4**, 266 und 1886, **9**, 271.
D. v. Welitschowsky, ebenda 1888, **10**, 202.

[4]) Ebenda 1880, **3**, 218 und 1893, **16**, 193.

stehenden Röhre aus Zinkblech, welche etwa 6 cm von ihrem oberen Ende entfernt ein horizontal stehendes Ansatzröhrchen zur Aufnahme eines mit Wasser gefüllten Manometers trägt. Das oben und unten offene Ende der Röhre wird durch Gummistöpsel geschlossen, welche durchbohrt und mit Glasröhren zum Zu- und Ableiten der Luft versehen sind. Im Innern der Röhre befinden sich zwei, an der innern Wand derselben stark festzuklemmende, verschiebbare, aus feinstem Messingdraht geflochtene Siebe, zwischen welchen der Versuchsboden derart eingeschlossen wird, daß eine Verschiebung nicht möglich ist. Die Versuchsröhre ist mit einem 18 cm weiten und 1 m langen, unten geschlossenen Zinkzylinder umgeben, der in gleichen Abständen mit 3 schief nach oben gehenden Ansatzröhren versehen ist, die zur Aufnahme von Thermometern bestimmt sind. Der Zwischenraum zwischen der Versuchsröhre und dem Zylinder wird mit Wasser ausgefüllt, dessen Temperatur durch Zu- und Abfluß warmen oder kalten Wassers auf gleichbleibender Höhe erhalten wird.

Das Füllungsverfahren, die Druckstärke und die Höhe der Luft- und Bodentemperatur muß bei jedem Versuch beobachtet und bei vergleichenden Versuchen in gleicher Weise innegehalten werden.

Zur Prüfung der Luftdurchlässigkeit des Bodens in seiner natürlichen Lage, also auf freiem Felde hat Heinrich[1]) Versuche ausgeführt und ein Verfahren[2]) ausgearbeitet, worauf hier aber nur verwiesen sei.

14. Bestimmung der Wärmeabsorption des Bodens. a) Ein würfelförmiges Zinkkästchen, etwa 6 cm im Durchmesser, wird mit dem möglichst feinpulverigen, lufttrocknen Boden angefüllt, dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes bei einer recht hohen, genau zu bezeichnenden Lufttemperatur (25—35° in der Sonne) einige Stunden lang ausgesetzt und beobachtet, wie hoch die Temperatur an der Oberfläche, in der obersten, 1 cm dicken Schicht des betreffenden Bodens sich erhebt. Die Zinkkästchen werden hierbei passend mit Hülsen von dicker Pappe umkleidet und in ein Holzkästchen gestellt, damit die Sonnenwärme nur von obenher auf den Boden einwirkt.

Will man untersuchen, bis zu welcher Tiefe und in welchem Grade die an der Oberfläche absorbierte Sonnenwärme in die Erde eindringt, so sind hierzu etwas größere Mengen Boden und besonders entsprechend tiefere Gefäße erforderlich. Auch kann es von Interesse sein, das Verhalten des Bodens gegen die Sonnenwärme zu beobachten, wenn er sich in einem mehr oder weniger feuchten Zustande befindet, nämlich 5 oder 10 oder 20% Wasser enthält, außer der schon in dem lufttrocknen Boden enthaltenen Menge.

b) Ein anderes einfaches Verfahren besteht darin, daß man eine kleine Menge des lufttrocknen Bodens, etwa 50 g, in einem Glaskölbchen dem heißen Sonnenlichte eine Zeit lang aussetzt und dann ermittelt, wie hoch die Temperatur des Bodens steigt.

Gleichzeitig wird man hierbei auch den Gewichtsverlust bestimmen, welchen der lufttrockne Boden in einer Menge von 50 g innerhalb einer gewissen Zeit, in $^1/_2$, 1, 2 usw. Stunden, erleidet, und wie rasch die verdunstete Feuchtigkeit an einem sonnenfreien Orte und aus reiner mittelfeuchter Luft wieder aufgenommen wird.

15. Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens des Bodens. Man kann dasselbe teils unter dem Einfluß der direkten Sonnenstrahlen, teils in der Weise ermitteln, daß man das oben erwähnte würfelförmige Zinkkästchen oder auch möglichst kugelförmige, aus dünnem Glase bestehende Literkolben mit lufttrockner Erde unter Aufstoßen auf eine weiche Unterlage anfüllt, indem man gleichzeitig in den Mittelpunkt des Gefäßes die Kugel eines Quecksilberthermometers bringt. Man stellt

[1]) Heinrich, Beurteilung der Ackerkrume, Wismar 1882, S. 222.
[2]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, 1886, 9, 273.

sodann das Gefäß in einen erwärmten Raum und ermittelt, wie lange Zeit vergeht, bis der Boden im Mittelpunkt des Gefäßes eine bestimmte Temperatur, z. B. 70 oder 80° angenommen hat.

Beobachtungen über die Fähigkeit des Bodens, die aufgenommene Wärme mehr oder weniger lange zurückzuhalten, lassen sich leicht mit den unter 14. und 15. angegebenen Versuchen verbinden. Man braucht nur zu ermitteln, wieviel Zeit erforderlich ist, bis sich der in den dort beschriebenen Gefäßen enthaltene und bis auf 70 oder 80° erwärmte Boden an der Luft abgekühlt hat, bis also der Boden in dem Mittelpunkte des Gefäßes gleiche Temperatur mit der umgebenden Luft zeigt oder auch bis auf genau 20 oder 25° erkaltet ist.

Es sei hier noch besonders auf die Arbeit von Fr. Wagner,[1]) sowie den dort S. 7 erwähnten Apparat verwiesen.

16. Bestimmung der Kohäsion und Adhäsion des Bodens. Die Festigkeit oder Konsistenz des Bodens im trocknen Zustande, sowie die Zähigkeit und das Anhaften des nassen Bodens an Holz und Eisen sind bekanntlich sehr wichtige Eigenschaften, nach deren Gestaltung zunächst der Landwirt schwere und leichte (d. h. mit Ackerwerkzeugen schwer und leicht zu bearbeitende) Bodenarten unterscheidet. Leider können diese Eigenschaften bis jetzt kaum annähernd genau mit kleineren Mengen des Bodens ermittelt und in bestimmten Zahlen ausgedrückt werden.

a) Um die Festigkeit und Konsistenz des Bodens im lufttrocknen Zustande zu bestimmen, knetet man den Boden mit Wasser zusammen und formt mittels einer Schablone parallelepipedische Stücke von 5 cm Länge und 1 cm Breite und Dicke oder nach Haberlandt[2]) mittels einer 10 cm langen Glasröhre Bodenzylinder, deren Durchmesser im Lichten 2 cm beträgt; diese Stücke oder Zylinder läßt man an der Luft austrocknen und untersucht, bei welchem Druck durch Auflegung von Gewichten sie von einem stumpfen Messer oder eisernen Keile durchschnitten werden. Man bedient sich hierbei eines passend nach Art einer einarmigen Wage konstruierten Apparates.

Der Versuch muß sehr oft wiederholt werden, um daraus ein einigermaßen richtiges Mittel zu finden. Dieselben oder ähnlich geformte Stücke des Bodens benutzt man auch, um durch Messung zu ermitteln, in welchem Grade der Boden bei dem Austrocknen sein Volum vermindert.

b) Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Kohärenz des Bodens in feuchtem Zustande rührt von R. Heinrich[3]) her. Der Boden wird mit so viel Wasser gleichmäßig durchfeuchtet, daß der Wassergehalt gerade 50 % der höchsten Wasserkapazität des Laboratoriumsversuches beträgt. Darauf wird der Boden zwischen 2 Eisenbleche von 1 qdcm Größe gepreßt, deren eine Seite in der Mitte mit einem Haken versehen ist. Die zwischen den Blechen befindliche Bodenschicht soll 5—10 cm betragen. Der herausgequetschte Boden wird mit einem Messer scharf abgestrichen. Man hängt nun die obere Platte an einem Faden auf und befestigt an der unteren ein kleines Körbchen, in welches man so lange in kleinen Mengen Sand einträgt, bis die Bodensäule zerreißt. Darauf wird die abgerissene Platte mit dem Körbchen und dem anhaftenden Boden gewogen. Ihr Gewicht entspricht der Kraft, welche nötig war, um den Zusammenhalt einer Bodenschicht von 1 qdcm Querschnitt aufzuheben.

Dieses Verfahren ist natürlich nur bei solchen Bodenarten anzuwenden, bei denen die Adhäsion an die Eisenplatte größer ist als die Kohärenz des Bodens.

[1]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1883. **6**, 1.
[2]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1878. **1**, 148 ff.
[3]) R. Heinrich, Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume in Beziehung auf landwirtschaftliche Pflanzenproduktion. Wismar 1882.

c) Um das Anhaften der feuchten Bodenarten an Holz und Eisen zu bestimmen, wird nach R. Heinrich (l. c.) die zu untersuchende Probe mit 50% ihrer höchsten Wasserkapazität Wasser angefeuchtet und in ein größeres Gefäß gebracht, in welchem man die Oberfläche des Bodens möglichst einebnet. Alsdann wird eine Platte von Eisenblech oder Buchenholz von 1 qdcm Querschnitt fest aufgedrückt, so daß eine vollständige Berührung des Bodens mit dem Metall oder Holz stattfindet. An dem in der Mitte der anderen Seite der Platte angebrachten Haken wird ein Bindfaden befestigt, der über eine Rolle geleitet wird und an welchen man ein Körbchen hängt. Letzteres wird so lange mit Sand belastet, bis die Platte vom Boden abreißt. Die zur Überwindung der Adhäsion erforderliche Kraft entspricht dem Gewichte des Körbchens mit dem Teile des Bindfadens, welcher bis zum Scheitelpunkte der Rolle reicht, abzüglich des Gewichtes der abgerissenen Platte und dem anderen Ende des Bindfadens.

17. Bestimmung der Benetzungswärme des Bodens. Unter Benetzungswärme eines Bodens oder „Bodenenergie" versteht man diejenige Wärmemenge, die der Boden bei seiner Benetzung mit Wasser entwickelt. Dieselbe ist von den physikalischen Eigenschaften des Bodens, nämlich von der Größe und Form der Oberfläche desselben und von den spezifischen Adhäsionskonstanten der einzelnen Bestandteile abhängig. Das Maß für die Wärmemessungen ist die Kalorie. A. Mitscherlich[1]) glaubt in der Benetzungswärme einen Maßstab für einen direkten Vergleich der Bodenproben untereinander in bezug auf ihren physikalischen Wert gefunden zu haben.

Zur Bestimmung der Benetzungswärme bedient sich Mitscherlich des Bunsenschen, von Schuller und Wartha sowie von ihm selbst verbesserten bezw. abgeänderten Eiskalorimeters,[2]) dessen Anordnung aus Fig. 13 S. 66 ersichtlich ist.

Dasselbe besteht aus dem Probierglase C und dem zylindrisch-eiförmigen Glasgefäß B, in welches oben das Probierglas eingeschmolzen ist, und welches unten in eine nach aufwärts umgebogene Glasröhre endigt. Letztere ist an ihrem freien Ende erweitert und mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen versehen, durch dessen eine Durchbohrung ein Glasstab mit Griff bis in das Quecksilber reicht und in dessen andere Öffnung eine Kapillare mit einer wagerecht liegenden, 40 cm langen Skala, die etwa 3 g Quecksilber faßt, eingesetzt ist.[3]) Ursprünglich bediente sich Mitscherlich des von Schuller und Wartha abgeänderten Eiskalorimeters, bei welchem das kalibrierte Kapillarrohr durch ein einfaches Glasrohr ersetzt ist, welches in ein mit Quecksilber gefülltes Schälchen ausmündet. Die bei der Benetzung des getrockneten Bodens entstehende Wärme bringt Eis zum Schmelzen. Die durch das schmelzende Eis bewirkte Volumenkontraktion wird in beiden Fällen durch die eingesaugte Quecksilbermenge gemessen, welche in ersterem Falle durch Ablesen an dem dem Volumen nach geeichten[4]) Kapillarrohre, in letzterem Falle durch Wägen des Quecksilberschälchens vor und nach dem Versuch bestimmt werden; 1 kal. ist 0,01544 g Quecksilber und wird für 1 g Boden ausgedrückt. Der Glasstab hat den Zweck, den Quecksilberfaden nach jedem Versuch, ohne an der Kapillare zu rühren, wieder auf den Nullpunkt

---

[1]) Journ. f. Landw. 1898, **46**, 255 und 1900, **48**, 71; Landw. Jahrbücher 1901, **30**, 361; 1902, **31**, 577. Vergl. auch H. Rodewald, Zeitschr. f. physikal. Chemie 1900, **33**, 593.

[2]) Das Eiskalorimeter wie auch die Apparate zu der nachfolgenden Bestimmung der Hygroskopizität werden von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig geliefert.

[3]) Diese Einrichtung ist später (Landw. Jahrbücher 1902, **31**, 577) von A. Mitscherlich noch verbessert worden.

[4]) Die Länge und Weite der dem Volumeninhalt nach geeichten Skala genügt für fast alle kalorimetrischen Bodenuntersuchungen; nur bei strengen Moor- und Tonböden muß das bequemere Ablesen des Quecksilberfadens durch das Wägen des Quecksilberschälchens ersetzt oder, wenn man dies vermeiden will, eine geringere Menge Boden zur Untersuchung angewendet werden.

einzustellen und für den Fall, daß der Stempel ganz heruntergedrückt war, nach dem Vorlegen von Quecksilber vor die Öffnung a solches wieder in das Kalorimeter einzusaugen.

Für die Ausführung des Verfahrens kommt das Trocknen der Probe und die eigentliche Bestimmung der Benetzungswärme in Betracht.

a) Das Trocknen des Bodens.[1]) Hierzu dient das in Fig. 14 S. 68 abgebildete Glasgefäß und das S. 67 beschriebene Trocknungsverfahren. Besonders eingerichtete Gläschen (Fig. 12) werden nach dem Wägen etwa 9 cm hoch mit Boden angefüllt, wieder gewogen und dann in dem unten beschriebenen Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure bezw. Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Trocknen dauert 24—30 Tage; hierbei kann unter Umständen eine Oxydation von Humussubstanzen stattfinden. Nach vollendetem Trocknen wird der Deckel aufgesetzt, das Gläschen selbst evakuiert und das Glasrohr an der verdünnten Stelle abgeschmolzen. Um Zeit und Eis im Kalorimeter zu sparen, wird das geschlossene Gläschen mit dem getrockneten Boden vorher etwa 1 Stunde in Wasser von 0° vorgekühlt, ehe es in das Probierrohr (c) des Eiskalorimeters eingesenkt wird.

b) Die Feststellung der Benetzungswärme. Es wird zunächst destilliertes Wasser in einem Becherglase ausgekocht,[2]) gleichzeitig bringt man etwas Wasser in den ringförmigen Raum des Zylinders D (Fig. 13, S. 66), welcher ebenfalls im Sieden erhalten wird, um alle Luft auszutreiben; alsdann taucht man das Seitenrohr des Kalorimeters — nach vorheriger Entfernung des Stopfens mit dem Glasstab und Kapillarrohr — in das Wasser im Becherglase und entfernt die Flamme unter dem Kalorimeter; das Wasser steigt dann luftfrei in letzteres. Die etwa zurückbleibende Dampfluftblase läßt man, indem das Kalorimeter aufrecht gehalten wird, in dem schmalen Schenkel aufsteigen und füllt Quecksilber hinein, wobei während des Abkühlens Sorge getragen werden muß, daß das Seitenrohr stets mit Quecksilber gefüllt bleibt; schließlich läßt man durch Neigen des Kalorimeters Wasser in das Seitenrohr übertreten, das man durch Quecksilber verdrängt, bis das Volumen des letzteren mindestens $^1/_{10}$ vom Volumen des Wassers beträgt.

Fig. 12.
Gläschen für den Boden zur Bestimmung der Benetzungswärme nach A. Mitscherlich.

Jetzt kommt es darauf an, um das Probierrohr C (Fig. 13, S. 66) herum in dem Zylindergefäß eine Eisschicht zu erzeugen. Man setzt zu dem Zweck das Kalorimeter in Eis und bringt, wenn es sich annähernd auf 0° abgekühlt hat, in das innere Probierrohr C eine Kältemischung von Eis und Alkohol oder von Schnee und Chlorcalcium, oder man bringt durch das mit abgekochtem, destilliertem Wasser nahezu angefüllte Rohr C einen zu- und ab-

[1]) Landw. Jahrbücher 1902, 31, 577.

[2]) Vergl. W. Ostwald und R. Luther, Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1902, 217.

fließenden Strom von tief abgekühltem Weingeist und wiederholt oder setzt diese Behandlungen so lange fort, bis das Probierrohr mit einem Mantel von Eis umgeben ist, der bis nahe an die Wand des äußeren Zylindergefäßes reicht. Hierbei tritt ein großer Teil des Quecksilbers wieder aus. Die Kältemischung wird darauf aus dem Probierrohre entfernt und dieses zu etwa $^1/_4$ mit reinem Wasser gefüllt. Das so vorbereitete Kalorimeter wird alsdann in ein mit Eismantel ausgekleidetes, mit destilliertem Wasser und reinem geriebenen Eis gefülltes Glas- oder Porzellangefäß gestellt, welches der Größe des Kalorimeters so angepaßt ist, daß es, in das Gefäß bis nahe zum oberen Ende des inneren Rohres versenkt, oben mit einem entsprechenden Deckel bedeckt werden kann. Dieses Gefäß wird wiederum in ein noch größeres Gefäß gestellt, welches vollständig mit Eis angefüllt wird; das während des Versuches aus letzterem sich bildende überschüssige Wasser kann durch einen unten am Außengefäß sich befindenden Hahn abgelassen werden.

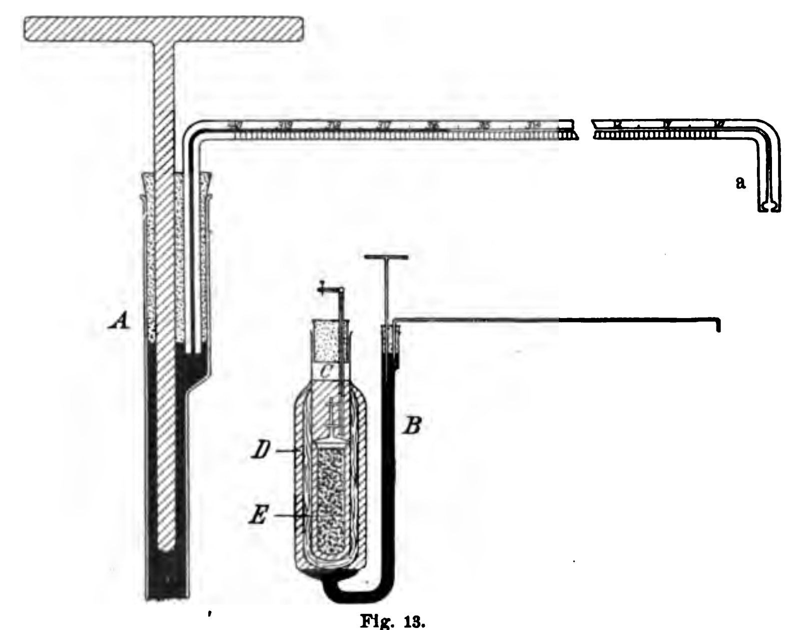


Fig. 13.
Eiskalorimeter zur Bestimmung der Benetzungswärme nach A. Mitscherlich.

Darauf wird das mit getrocknetem Boden beschickte evakuierte und verschlossene Gläschen (Fig. 12, S. 65) in das Probierrohr C gesenkt, letzteres durch einen mit Hebelvorrichtung versehenen Pfropfen geschlossen, das mit Quecksilber gefüllte Seitenrohr des Kalorimeters ebenfalls geschlossen, in der geeichten Kapillare mittels des Glasstabes das Quecksilber auf 0 eingestellt und dann so lange stehen gelassen, bis Temperaturausgleich stattgefunden hat.

Alsdann wird der Gang des Kalorimeters, d. h. die von ihm in der Zeiteinheit (einer Stunde) eingesaugte Quecksilbermenge festgestellt, was zweckmäßig während der Nachtzeit geschieht. Der Nachtgang hält sich einige Tage nach dem Anfrieren sehr beständig. Ist der Gang zu hoch, so kann man ihn durch Eingießen einer schwachen Salzlösung oder dergleichen in das Eisgefäß leicht herabdrücken; so bewirkt z. B. 1 ccm 96⁰/₀igen Alkohols auf 15 l Eiswasser einen Gangunterschied von — 0,1800 g Quecksilber. Wenn das Röhrchen mit dem Boden vorher 1 Stunde in Wasser von 0^0 vorgekühlt war, so kann man schon eine Stunde nach dem Einlassen beginnen, die Beobachtung selbst nach einer Stunde abschließen und braucht während der Bestimmungen den Gang des Kalorimeters nicht zu kontrollieren.

Nach diesen Vorbereitungen beginnt der eigentliche Versuch. Die ausgezogene und mit einem Glasmesser leicht eingeschnittene Spitze des Deckels wird mittels der Hebelvorrichtung

abgebrochen. Das Wasser dringt in das evakuierte Gläschen und die infolge der Benetzung auftretende Wärme bringt Eis zum Schmelzen; hierdurch wird weiter das Volumen verringert und dementsprechend Quecksilber eingesaugt. Wenn, wie vorstehend angegeben, gearbeitet wird, kann nach einer Stunde die Beobachtung abgebrochen, die Menge eingesaugten Quecksilbers entweder durch Ablesen an der geeichten Kapillare oder durch Zurückwägen des Quecksilberschälchens festgestellt werden; 0,01544 g eingesaugtes Quecksilber sind, wie schon oben gesagt, gleich 1 kal. (g-kal.). Hiervon ist jedoch noch die Arbeit in Abzug zu bringen, welche durch den Luftdruck beim Einströmen des Wassers in das evakuierte Gläschen geleistet wird. Die hieraufbezügliche Korrektion beträgt $\frac{(76-x) . 13{,}6 . v . 0{,}01544}{42\,400}$, worin x gleich dem in cm Quecksilber ausgedrückten, in dem evakuierten Gläschen herrschenden Drucke und v gleich dem in dem Gläschen unausgefüllten Volumen (in ccm) ist. x wird durch ein Quecksilbermanometer, welches an der zum Evakuieren benutzten Glocke angebracht ist, v durch Wägen der bei der Benetzung einströmenden Wassermenge bestimmt. Für die meisten Fälle ist eine mittlere Korrektion = 0,00035 g Quecksilber für 1 ccm für die Genauigkeit der Ergebnisse ausreichend.

Aus zahlreichen Untersuchungen gibt Mitscherlich folgende Übersichtsergebnisse für die Benetzungswärme (g-kalorien für 1 g Boden):

Sand	Sandboden	Lehmiger Sandboden	Lehmboden u. humoser Sandboden	Ertragreiche Kulturböden	Humusreiche Böden und strenge Tonböden	Ausgeprägte Humus- und Tonböden
unter 0,5	0,5—1,0	1,0—1,3	1,3—1,8	1,8—4,5	4,5—10	über 10 kal.

Die Größe der Benetzungswärme bezw. Bodenoberfläche steht hiernach ohne Zweifel in einem gewissen Verhältnis zur Ertragsfähigkeit des Bodens; aber diese Beziehungen hören von einer gewissen untersten bis zu einer gewissen obersten Grenze auf; so kann die Benetzungswärme des strengen Ton- und Humusbodens nicht mehr als günstig angesehen werden.

18. Bestimmung der Hygroskopizität der Bodenarten usw. nach H. Rodewald und A. Mitscherlich.[1]) Zu denselben Ergebnissen wie das vorstehende Verfahren führt auch die Bestimmung der Hygroskopizität des Bodens.

Unter „Hygroskopizität“ versteht man die Wassermenge, welche der Boden enthält, wenn seine Oberfläche (d. i. die Summe der Oberfläche der einzelnen Bodenpartikelchen) mit einer Molekülschicht Wasser bedeckt ist, bezogen auf hundert Gewichtsteile des trocknen Bodens. Die Hygroskopizität ist also eine der Bodenoberfläche proportionale Größe. Die Bodenoberfläche selbst ist aber eine für den einzelnen Boden typische und gleichbleibende Größe, durch welche alle landwirtschaftlich wichtigen physikalischen Eigenschaften des Bodens mitbedingt werden.

Zur Bestimmung der Hygroskopizität sind zwei Glasgefäße nach Art der Exsikkatoren erforderlich, welche zweckmäßig so, wie Fig. 14 und 15 S. 68 zeigen, beschaffen sein sollen.

Figur 14, S. 68. a ist ein gut gekühltes, annähernd halbkugelförmiges Glasgefäß, dessen oberer Rand plan geschliffen ist; b ist ein gewölbter, am Rande plan geschliffener Messingdeckel, an welchem sich eine Tube (c) befindet, durch welche die Luft aus dem Apparat ausgepumpt werden kann. Um den Apparat zu verschließen, ist an der Tube ein dickwandiger Schlauch (d) aus Gummi von „bester Dampfqualität“ mit Fett aufgesetzt, welcher nach dem Auspumpen der Luft aus dem Gefäße mit einem Glasstopfen verschlossen wird. Die Dichtung zwischen Deckel und Gefäß geschieht derart, daß beide Teile an den abgeschliffenen Rändern schwach eingefettet werden und dann dazwischen ein etwa 0,8 mm starker und etwa 1 cm breiter Ring aus Paragummi (Fig. 14 e) gelegt wird. Dies ist erforderlich, da der Vakuumexsikkator in strömenden Dampf gebracht werden soll, ohne daß dabei das Vakuum verloren geht. Der Boden des Gefäßes wird mit chemisch reinem

[1]) Von den Verfassern selbst mitgeteilt; vergl. auch Landw. Jahrbücher 1902, **31**, 675 und Landw. Versuchs-Stationen 1904, **59**, 433.

Phosphorpentoxyd (zu beziehen von E. Merk-Darmstadt) (f) beschickt. Hier hinein kommt ein Glasdreifuß (g) und auf diesen zunächst eine runde Glasscheibe (k) von dem Durchmesser des darüber befindlichen Glasschälchens (h), in welchem sich der zu trocknende Boden (i) befindet. Die Glasscheibe dient dazu, etwaige Stäubchen von Phosphorsäure von dem Schälchen (h) fernzuhalten. Das Schälchen selbst ist oben am Rande eben geschliffen, so daß es durch eine eben geschliffene Glasscheibe bei den Wägungen luftdicht abgedeckt werden kann.

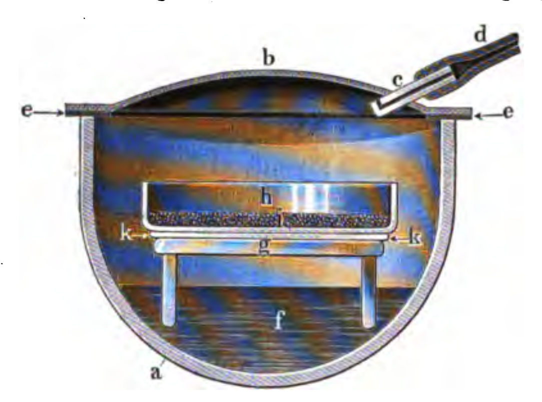


Fig. 14.
Gefäß zum Trocknen des Bodens für die Bestimmung der Hygroskopizität nach Rodewald und Mitscherlich.

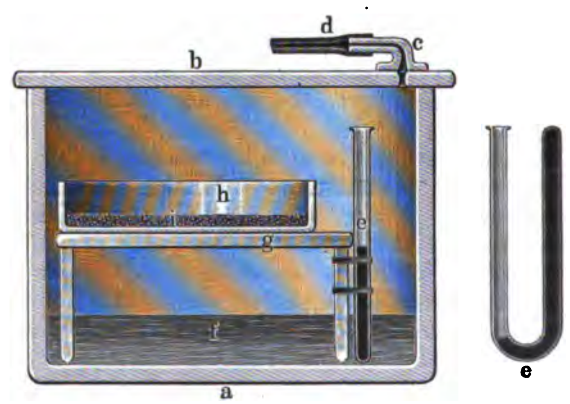


Fig. 15.
Gefäß zum Wiedersättigen des getrockneten Bodens mit Wasser für die Bestimmung der Hygroskopizität nach Rodewald und Mitscherlich.

Figur 15. a ist ein zylindrisches Randgefäß, welches mit einer einmal durchbohrten, unten mattgeschliffenen Spiegelscheibe (b) versehen ist. Über der Durchbohrung ist ein Glastubus (c) aufgeschliffen und mit Siegellack aufgekittet. Der Tubus läßt sich durch einen daran befindlichen Luftpumpenschlauch (d) mittels Quetschhahnes verschließen. Der Exsikkator wird mit etwa 100 ccm Schwefelsäure (f) von 10,0 % H_2SO_4-Gehalt beschickt. In diesen kommt ein Glasdreifuß (g), an dessen einem Fuße das Manometer (e) mit Draht befestigt ist. Auf diesen Dreifuß stellt man wiederum die flache Glasschale h mit dem zu untersuchenden Boden i.

Das Trocknungsverfahren ist folgendes: Es wird zunächst die flache Glasschale (h) mit dem plangeschliffenen Deckel gewogen. Darauf beschickt man sie mit etwa 30—50 g lufttrocknem oder besser noch trocknerem Boden (beim Moorboden genügen 10—20 g). Man stellt die Schale mit dem Boden in den mit frischem Phosphorpentoxyd versehenen Exsikkator (Fig. 14), evakuiert diesen mit der Wasserstrahlluftpumpe und stellt oder hängt ihn vier Stunden in strömenden Wasserdampf (100°). Ein Kochtopf aus Blech mit annähernd schließendem Deckel eignet sich zur Dampfentwickelung. Der Apparat wird dann aus dem Dampftopf herausgenommen, abgetrocknet und ins Wägezimmer gestellt, wo er wenigstens 2 Stunden verbleiben muß, damit die Schale mit dem Boden die Temperatur der Wage annimmt. Darauf läßt man, nachdem man sich zuvor von dem Vorhandensein des Vakuums durch Vorlegen eines Manometers überzeugt hat, langsam durch Schwefelsäurewaschflaschen getrocknete Luft eintreten. Ist der Apparat mit Luft gefüllt, so öffnet man ihn dadurch, daß man den Paragummiring zwischen Gefäß und Deckel herauszieht. Darauf bedeckt man die den Boden enthaltende Schale möglichst schnell

mit einem eben geschliffenen Glasdeckel, nimmt Schale und Deckel mittels einer Zange aus dem Exsikkator und bestimmt durch Wägung die zur Untersuchung herangezogene Menge an trocknem Boden. Schale mit Boden wird dann in den Apparat (Fig. 15) gestellt, und zwar über eine Schwefelsäure, welche ungefähr 10% H_2SO_4 enthält. Macht man mehrere Versuche hintereinander, so nimmt man zweckmäßig die zum vorhergehenden Versuch benutzte Säure. Der Apparat wird evakuiert. Nach etwa einem Tage ist langsam Luft einzulassen und dann die Schwefelsäure durch 100 ccm einer Säure zu ersetzen, die genau 10% H_2SO_4[1]) enthält; darauf ist der Apparat von neuem zu evakuieren. Derselbe muß noch vier Tage stehen, bis sich der Dampfspannungsausgleich vollzogen hat. Man stellt den evakuierten Apparat (Fig. 15) am besten in einen dunklen Schrank im ungeheizten Zimmer auf, um so Kondensationsfehler, welche durch starke Temperaturschwankungen entstehen können, zu vermeiden. Nachdem die Dampfspannung ausgeglichen ist, läßt man wiederum langsam Luft in den Apparat, und zwar am besten solche, welche vorher durch zwei mit ungefähr zehnprozentiger Schwefelsäure beschickte Waschflaschen hindurchgegangen war. Nach Öffnung des Apparates bedeckt man die Schale möglichst schnell mit ihrem Deckel und stellt dann das Gewicht von Schale + dem Boden + dem aufgenommenen Wasser fest.

Es werden so im ganzen drei Wägungen für eine Analyse ausgeführt und zwar:

1. Tara (= flache Glasschale mit aufgeschliffenem Deckel).
2. Tara + trockner Boden.
3. Tara + trockner Boden + hygroskopisches Wasser.

Wägung 3 — 2 ergibt die aufgenommene Wassermenge. Diese wird mit 100 multipliziert und durch das Gewicht des trocknen Bodens (Wägung 2 — 1) dividiert. Das Ergebnis ist die „Hygroskopizität" des betreffenden Bodens.

Nach der Hygroskopizität lassen sich die Bodenarten in derselben Weise beurteilen, wie nach der Benetzungswärme; zwischen beiden Größen besteht die Beziehung:

$$\frac{r_0 + i}{w_H} = 1{,}00 \pm 0{,}026,$$ [2])

worin r_0 die höchste Benetzungswärme, i die Arbeit, die zum Aufheben der Kohäsion beim Benetzen erforderlich ist, und w_H die Hygroskopizität bedeutet.

Die Hygroskopizität einiger Bodenarten betrug z. B.:

Qarzsand	Kohlensaurer Kalk	Sandboden (Krume)	Sand-Lehmboden	Milder Lehmboden	Wiesenboden I. Kl.	Kaolin	Strenger Lehmboden	Moorboden	Strenger Tonboden
0,034	1,00	1,06	1,4—2,1	3,00	3,19	5,40	6,54	18,65	23,81

Anbauversuche[3]) auf verschiedenen Bodenarten ergaben, daß die Erträge im Verhältnis zur gefundenen Hygroskopizität standen, d. h. im allgemeinen mit dieser stiegen und fielen. Indes scheint auch hier wie bei der Benetzungswärme eine direkte Proportionalität zwischen den beiden Größen nicht zu bestehen.

---

[1]) Bei Anwendung von nur Wasser würden Kondensationen eintreten; man muß daher eine Lösung nehmen, deren Dampfspannung um etwas geringer ist als die des Wassers. Die mit 10%-iger Schwefelsäure bestimmte Hygroskopizität liefert übereinstimmende Werte für die Hygroskopizität, welche sich aus den Benetzungsgleichungen berechnen.

[2]) Vergl. Landw. Jahrbücher 1901, **30**, 402.

[3]) Ebenda 1903, **32**, 773.

V. Zusammenstellung der Ergebnisse der Boden-Untersuchung.

Die Berechnungsweise der Untersuchungs-Ergebnisse ist vorstehend S. 31, 33 u. 34 schon hinreichend auseinandergesetzt; ebenso ist S. 18 die Übersicht mitgeteilt, wie Knop nach seinem Verfahren der Boden-Untersuchung die Ergebnisse zusammenstellt.

Es erübrigt hier, zur Erläuterung die Zusammenstellung einer ausführlichen Boden-Untersuchung nach Behandlung mit verschiedenen Säuren zu geben, wie wir sie z. B. für einen sandigen Lehmboden ausgeführt haben.

		Oberkrume %		Untergrund %	
I. Mechanische Untersuchung:[1]					
Mineralkörner über 0,10 mm		2,45		5,75	
„ von 0,05—0,10 mm		28,35		26,63	
„ „ 0,01—0,05 „		36,32		37,30	
Mineralfeinerde bis zu 0,01 mm		32,88		30,32	
II. Chemische Zusammensetzung:					
Hygroskopisches Wasser		2,19		1,74	
Auf wasserfreien Boden berechnet:					
Chemisch gebundenes Wasser		2,421		1,765	
Humus		1,945		0,319	
Stickstoff		0,196		—	
Ammoniak		0,0094		—	
Salpetersäure		0,0038		—	
Chlor		0,0072		0,0045	
Gesamt-Glühverlust			4,366		2,084
A. In Salzsäure lösliche Bestandteile:					
Kieselsäure		0,210		0,130	
Phosphorsäure		0,134		0,041	
Schwefelsäure		0,051		0,027	
Eisenoxydul		0,199		0,094	
Eisenoxyd		2,975		2,696	
Tonerde		0,954		0,897	
Kalk	0,574		0,792		
oder kohlensaures Calcium		1,025		1,413	
Magnesia	0,207		0,187		
oder kohlensaures Magnesium		0,434		0,393	
Kali		0,123		0,098	
Natron		0,051		0,038	
Gesamtmenge			6,156		5,827
B. Durch Schwefelsäure aufgeschlossen:					
Kieselsäure		10,856		9,444	
Tonerde (+ Eisenoxyd)		4,855		4,554	
Kalk		0,214		0,201	
Magnesia		0,220		0,221	
Kali		0,377		0,457	
Natron		0,262		0,571	
Gesamtmenge (als Ton)			16,784		15,448

[1]) Nach dem Schöneschen Verfahren ausgeführt.

	Oberkrume %		Untergrund %	
C. Durch Flußsäure aufgeschlosseu:				
Tonerde	1,666		0,829	
Kalk	0,097		0,179	
Kali	0,415		0,439	
Natron	0,282		0,349	
Daraus berechnet sich:				
Kalifeldspat		2,457		2,599
Natronfeldspat		2,385		2,952
Quarzsand		67,852		71,090
Gesamtmenge		100,000		100,000
III. Wasserkapazität	31,36		26,97	
IV. Absorptions-Koeffizient nach Knop	45,02		43,05	

VI. Anhaltspunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Ergebnissen der Untersuchung.

Für die Beurteilung der Güte eines Bodens kann nie der eine oder andere Bestandteil, das eine oder andere Verhalten allein maßgebend sein; weder der Gehalt an Nährstoffen in der günstigsten Löslichkeitsform, noch einzelne günstige physikalische Eigenschaften bedingen die Güte eines Bodens; es kommen für den Boden als Nährstoffquelle der Pflanzenwurzeln eine Anzahl von Umständen in Betracht, welche uns noch vielfach ganz unbekannt sind, oder für deren günstigste und ungünstigste Grenze wir noch keine festen Anhaltspunkte besitzen. Auch kann das eine günstige Verhalten durch ein anderes ungünstiges herabgemindert werden. Dann auch entscheiden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der oberen Bodennährschicht an sich selbst allein nicht; es sind auch in hervorragender Weise die Untergrundverhältnisse, besonders die Grundwasserverhältnisse mit zu berücksichtigen. Ein Boden, dessen obere Schicht sich in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr günstig verhält, kann doch vielleicht für landwirtschaftliche Anbauzwecke nicht den Erwartungen entsprechen, weil z. B. die Grundwasserverhältnisse ungünstig sind, weil er an stauender Nässe leidet usw.

Inwieweit einige besondere Bestandteile einen an sich guten Boden unfruchtbar machen können, ist schon vorstehend auseinandergesetzt; so wird ein Boden bei einem höheren Gehalt an Chloriden, z. B. bei 0,1—0,25 % Kochsalz, bei einem gewissen Gehalt an Schwefeleisen, Eisen- und Zinkvitriol unfruchtbar; auch leicht lösliche Magnesiumsalze sind, ja selbst Magnesiumkarbonat in großer Menge ist schädlich, wenn dessen Menge diejenige des gleichzeitig vorhandenen Calciumkarbonats überwiegt, während bei größerem Gehalt des Bodens an letzterem auch der Gehalt an ersterem bedeutend gesteigert werden kann.

Die meist große Unfruchtbarkeit der Serpentinböden muß wohl auch auf den schädlichen Einfluß der leicht zersetzbaren und wasserhaltigen Silikate des Magnesiums zurückgeführt werden, besonders wenn der Boden sehr arm an Kalk ist und so ein für die gedeihliche Entwickelung der Pflanze ungünstiges Verhältnis zwischen Kalk und Magnesia im Boden entsteht. O. Loew[1]) hat nämlich gefunden, daß die einzelnen Pflanzen Kalk und Magnesia in einem verschiedenen Verhältnis zur vollsten Entwickelung notwendig haben, nämlich CaO : MgO wie 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1 usw. Niemals aber soll der Gehalt an Magnesia höher sein als der an Kalk, oder der Kalkfaktor, d. h. $\frac{CaO}{MgO}$, soll niemals unter eine gewisse Grenze (1) heruntergehen. Versuche an der Versuchs-Station Marburg[2]) u. a. aber haben in Wasserkulturen auch noch bei einem Verhältnis von CaO : MgO wie 0,4 : 1,0 ein höchstes Erntegewicht ergeben und auch bei Böden konnten die Ergebnisse von O. Loew nicht bestätigt werden, sondern wurde gefunden, daß zur Erzielung höchster Erträge Kalk und Magnesia nur in genügend absoluter Menge vorhanden sein müssen; es bedarf daher die Ansicht O. Loews noch einer weiteren Prüfung.

---

1) Landw. Versuchs-Stationen 1892, **41**, 474 u. Landw. Jahrbücher 1902, **31**, 561.

2) Vergl. Fr. Gössel, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 952.

Manchmal finden sich Böden. welche bei großer Feinheit des Korns, beträchtlicher Tiefe und anscheinend günstiger physikalischer Beschaffenheit dennoch trotz kräftiger Düngung nur sehr geringe Ernteerträge liefern. Das ist z. B. der Fall bei einem Boden, welcher fast ausschließlich aus feinem Quarzsand und feinpulverigem Humus unter reichlich beigemengten kleinen Muschelschalen oder kohlensaurem Calcium besteht. Ein ähnliches Verhalten der Unfruchtbarkeit zeigt sich bei dem sogenannten **Moorkalk**, einer überaus lockeren und feinkörnigen Masse, welche fast ausschließlich aus kohlensaurem Calcium oder aus einem Gemenge desselben mit feinem Quarzsande gebildet ist.

Solche und andere Verhältnisse sind daher in erster Linie mit zu berücksichtigen, um in der Beurteilung der Güte eines Bodens nicht fehl zu gehen. Geschieht dieses und wird ein Boden, wie vorstehend beschrieben ist, nach den verschiedensten Richtungen geprüft, wird derselbe also nicht allein auf die chemische Zusammensetzung, sondern auch auf die mechanische Beschaffenheit und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften untersucht, so kann die Untersuchung des Bodens, so lückenhaft sie auch noch in mancher Hinsicht sein mag, doch vielfach recht wichtige Anhaltspunkte einerseits für die Bonitierung, andererseits für die größere oder geringere Fruchtbarkeit bezw. für die anzuwendende Düngung und Bearbeitung geben.

Hier muß besonders auf die wertvollen Untersuchungen von G. Thoms[1]) hingewiesen werden, welche erkennen lassen, daß nicht die Menge der leicht löslichen Nährstoffe entscheidend ist, daß vielmehr ausgesprochene Beziehungen zwischen der Krumentiefe und dem Gesamt-Gehalte der Ackererde an den unentbehrlichsten Pflanzennährstoffen Stickstoff, Phosphorsäure, Kali, Kalk, Magnesia zu der Fruchtbarkeit des Bodens vorhanden sind.

Eine vollständige Boden-Untersuchung nach den verschiedensten Richtungen ist aber eine außerordentlich langwierige Arbeit; es ist daher von jeher dahin gestrebt worden, durch einige wenige wesentliche Bestimmungen rasch Aufschluß über die Güte eines Bodens zu erhalten; es mögen hier diejenigen Bestimmungen und Eigenschaften, welche für die Beurteilung eines Bodens bis jetzt als besonders wichtig und entscheidend angesehen werden, noch Erwähnung finden.

Zu den wichtigsten Eigenschaften dieser Art werden gerechnet:

1. Das Verhalten des Bodens gegen Ammoniak bezw. das Absorptionsvermögen für Ammoniak nach dem Verfahren von Knop, S. 49. Es wird Ammoniak gewählt, weil die Absorption desselben vorzugsweise rasch und leicht ermittelt werden kann; auch verhält sich die Absorption des Kalis im wesentlichen der des Ammoniaks gleich.

Die Absorptions-Koeffizienten Knops schwanken von 0—134. Die Höhe der Absorption richtet sich in erster Linie nach dem Gehalt des Bodens an wasserhaltigen Silikaten (zeolithartigen Verbindungen und feinem, leicht aufschließbarem Ton); sie ist aber eine besonders große, wenn gleichzeitig Sesquioxydhydrate vorhanden sind, während letztere für sich allein nur wenig adsorbieren. Diese beiden Gruppen lassen sich nicht einzeln bestimmen, aber über die Summe beider erhält man Kenntnis durch die Bestimmung der aufgeschlossenen Basen, zum Teil auch durch die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers. Karbonate der alkalischen Erden und Gips adsorbieren kein Ammoniak, auch nicht die wasserfreien Silikate oder Silikatgesteine, wenn diese ganz unverwittert und von dichtem Korn sind, wohl aber bei erdartig weicher und poröser Beschaffenheit und alsdann wiederum die „basischen" (pyroxenischen, wie Basalt und Basalttuff) mehr als die „sauren" Silikatgesteine (trachytischen, wie die Feldspate usw.). Es ist daher auch auf das Verhältnis der Kieselsäure zu den Sesquioxyden und Monoxyden in der Gesamtmenge der Silikate zu achten. Im allgemeinen wird um so mehr Ammoniak adsorbiert, je mehr der Boden im verwitterten Zustande sich befindet, und für den Grad seiner Verwitterung hat man in der Menge der aufgeschlossenen Basen einen relativen Maßstab. Beides aber ist auch für die Beurteilung der Güte und Fruchtbarkeit des Bodens von großem Wert.

Es gibt von dieser Regel jedoch auch Ausnahmen; so beträgt z. B. bei Lößmergeln in Sachsen die Adsorption nur 25 bei einem Gehalt von nur 3,06 % aufgeschlossenen Basen

[1]) G. Thoms, Zur Wertschätzung der Ackererde. Mitt. I, Riga 1888; Mitt. II, Dorpat 1892; Mitt. III, Riga 1900. Journal f. Landwirtschaft 1894, 42, 1.

und 9,71 % Silikatbasen, und doch gehören diese Böden zu den fruchtbarsten, weil sie eine gleichförmig lockere, dabei eigentümlich feine Beschaffenheit, sowie in der natürlichen Lage eine große Tiefe besitzen.

2. Der Gehalt des Bodens an Humus und dessen Beschaffenheit. Der Humus bedingt die günstigsten Eigenschaften der Wasser- und Wärmeregelung des Bodens und ist ferner eine anhaltende Quelle für die Stickstoffernährung der Pflanzen; gute Kulturböden enthalten 3—5 % Humus; je enger im allgemeinen das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zum Kohlenstoff ist, um so günstiger verhält sich die Fruchtbarkeit des Bodens; eine saure Beschaffenheit des Humus ist unter allen Umständen ungünstig für die Kultur eines Bodens. Vergl. S. 35.

3. Der Gehalt an kohlensauren Erden. Die kohlensauren Salze von Kalk und Magnesia üben eine günstige Wirkung auf die physikalische Beschaffenheit des Bodens und auf die Zersetzungsvorgänge in demselben aus. Wenn Böden an Salzsäure nur 0,1—0,2 % Kalk und an kohlensäurehaltiges Wasser nur sehr wenig Kalk abgeben, so kann man daraus schließen, daß eine Zufuhr von Kalk oder Mergel eine günstige Wirkung ausüben wird. (Über das günstigste Verhältnis von Kalk : Magnesia vergl. vorstehend S. 71.)

Nach Knop kann man Tonböden mit einem Gehalt von 16—20 % an Sesquioxyden, 2—3 % an Monoxyden, 3—5 % an kohlensaurem Calcium, 0,5—1,5 % an kohlensaurem Magnesium, 8—20 % an aufgeschlossenen Silikatbasen und mit einer Absorption von 50 bis 100 an Ammoniak unter allen Umständen als Böden erster Klasse und, wenn sie noch 3—5 % Humus enthalten, auch als Kulturböden erster Klasse bezeichnen.

4. Der Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali. Gerade bei diesen drei wichtigsten Pflanzennährstoffen gibt uns bis jetzt die chemische Untersuchung noch am wenigsten Aufschluß darüber, wieviel davon in einer für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form vorhanden ist. Nur für das Kali besitzen wir in der allmählichen Behandlung des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit kalter und heißer Salzsäure ein Mittel, uns einigermaßen über den Grad der Löslichkeit des Kalis Rechenschaft zu geben. E. Wolff fand bei Untersuchung verschiedener Böden, daß durch kalte konzentrierte Salzsäure 0,0148—0,1489 % Kali oder 0,8—9,6 % des Gesamt-Kalis, durch heiße konzentrierte Salzsäure 0,0490—0,787 % oder 2,6—32,3 % vom Gesamt-Kali gelöst wurden. Nach E. Wolff ist für die Beurteilung der Löslichkeit des Kalis vorwiegend das Verhältnis von Kali zu der gleichzeitig in Lösung gegangenen Tonerde von Belang; denn die tonige Substanz ist gleichsam der Träger und das Bindemittel für das Kali, und dieses wird um so leichter für die Pflanzen zugänglich, je mehr der Ton mit Kali beladen ist. Je enger also das Verhältnis vom Kali zu der in der gleichen Lösung enthaltenen Tonerde sich gestaltet, um so günstiger verhält sich die Löslichkeit des Kalis. Im allgemeinen schwankt das Verhältnis von Kali zur Tonerde in den Lösungen mit heißer Salzsäure und Schwefelsäure wie 1 : 3 bis über 1 : 20 und beträgt im Mittel 1 : 10.

E. W. Hilgard[1]) glaubt, daß man in der Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Bodenhumus (Matière noire Grandeaus — vergl. S. 77) ein Mittel besitzt, um das Stickstoffbedürfnis eines Bodens zu bestimmen; darnach wird sich bei 2 % Humusstickstoff stets Stickstoffhunger im Boden zeigen, mag auch der Gesamtstickstoff des Bodens außergewöhnlich hoch sein. Ein Gehalt von 3 % Humusstickstoff schließt bei genügendem Kalkgehalt schon Stickstoffhunger aus und bei 5 % lohnt sich die Stickstoffdüngung überhaupt nicht mehr. Ad. Mayer hält Böden, welche unter 0,07 % in Säuren lösliche Phosphorsäure, unter 0,2 % Kali, 0,1 % Kalk und unter 0,1 % Stickstoff enthalten, nicht mehr für den Rübenbau geeignet. Dann haben E. Risler und E. Colomb-Pradel[2]) auf Grund zahlreicher Boden-Untersuchungen noch bestimmtere Regeln für die Beurteilung des Düngebedürfnisses eines Bodens je nach seinem Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali aufgestellt. Sie fordern, daß ein Boden — nicht die Feinerde, sondern der natürliche Boden — mindestens je 1 für 1000 oder je 0,1 % Stickstoff, Phosphorsäure

---

[1]) Deutsche Landw. Presse 1895, 490.

[2]) Vergl. Em. v. Proskowetz, Inwieweit vermag die chemische Bodenuntersuchung zur Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens beizutragen? Wien 1888.

und Kali — letztere löslich in Salpetersäure — enthalten soll. Enthält ein Boden nur 0,1 % Stickstoff, so soll man für eine Weizenernte etwa 1/3—1/2 des in einer starken Weizenernte enthaltenen Stickstoffs, also ungefähr 31—46 kg für 1 ha durch Düngung zufügen; enthält der Boden weniger als 0,1 % Stickstoff, so muß die Stickstoffgabe entsprechend auf 46—92 kg für 1 ha erhöht werden, während bei einem Gehalt von weniger als 0,05 % Vorrats-Stickstoff eine Stickstoffdüngung keine lohnenden Weizenernten mehr liefert und der Boden für forstliche Anbauzwecke verwendet werden soll. Bei einem Gehalt von 0,1 % Phosphorsäure empfiehlt Joulie etwa 37 kg Phosphorsäure für 1 ha zuzuführen, bei einem Gehalt von 0,125 % nur 28 kg, bei einem solchen von 0,05 % dagegen 56 kg. Enthält ein Boden 0,1 % in Salpetersäure lösliches Kali, so genügen meistens die im Stallmist oder sonstwie zugeführten Kalimengen, nämlich 50—60 kg für Weizen oder 70—80 kg für andere Früchte; weist der Boden dagegen einen geringeren Bestand als 0,1 % in Salpetersäure lösliches Kali auf, so sollen auch noch Kalisalze zugeführt werden.

Nach Liebscher[1]) deutet ein Kaligehalt von 0,15 % oder weniger auf ein starkes Kalibedürfnis des Bodens, ein Kaligehalt von 0,2—0,4 oder vielleicht bis 0,5 % auf ein mittleres Kalibedürfnis hin; ein Kaligehalt von 0,5 % ist als hoch zu betrachten und läßt eine Kalidüngung nicht als lohnend erscheinen. Bei der Phosphorsäure kommt es mehr auf die Löslichkeit als auf den absoluten Gehalt im Boden an. Ein Gehalt von 0,07 % oder weniger ist als gering zu bezeichnen, 0,07—0,085 % als mittelmäßig; 0,085—0,100 % Phosphorsäure kann als befriedigend und 0,1—0,2 % als gut bezeichnet werden. Die Löslichkeit der Phosphorsäure würde als sehr günstig zu bezeichnen sein, wenn auf 1 Teil Phosphorsäure weniger als 40 Teile Eisenoxyd und Tonerde kommen, als günstig bei einem Verhältnis von 1 : 40—60 und als wenig günstig bei einem solchen von 1 : 60—90 und als sehr ungünstig bei einem solchen von 1 zu über 90.

Die Versuchsergebnisse von O. Lemmermann[2]) gehen dahin, daß in einem Boden, welcher 0,2351 % und weniger in 10 %- bezw. 15 %-iger Salzsäure lösliches Kali enthält, für Roggen und Weizen eine Kalidüngung angebracht ist, daß für Hafer eine solche bei 0,2424 % Kali und mehr nicht am Platze ist.

B. Dyer[3]) geht von der Azidität des Wurzelsaftes aus; derselbe hat die Azidität der Wurzeln von etwa 100 aus 20 verschiedenen Klassen des natürlichen Systems ausgewählten Pflanzen bestimmt und glaubt hierfür in der 1 %-igen Zitronensäure einen Ausdruck gefunden zu haben; er kommt zu dem Schlusse, daß ein Boden mit nur 0,01 % in 1 % iger Zitronensäure löslicher Phosphorsäure ein Bedürfnis nach Phosphorsäure und bei 0,005 % in 1 %-iger Zitronensäure löslichem Kali ein solches nach Kali hat. B. Dyer hat die Zitronensäurelösung 7 Tage lang auf den Boden einwirken lassen und während dieser Zeit 400-mal umgeschüttelt. Nach Versuchen von G. Berju[4]) wird es zur Bestimmung des in 1 %-iger Zitronensäure löslichen Kalkes und Kalis für praktische Zwecke wohl stets und für die Phosphorsäure in den meisten Fällen genügen, den Boden mit dieser Lösung im Wagnerschen Rotierapparat 6 Stunden hindurch und am folgenden Tage wieder 2 Stunden zu schütteln; durch ein 8-stündiges Schütteln hintereinander würde nicht dieselbe Lösungswirkung erreicht werden.

Auf die Arbeiten von M. Gerlach,[5]) welcher schon früher wie B. Dyer auf die 1 %- bezw. 2 %-ige Zitronensäurelösung als Lösungsmittel für die Bodenphosphorsäure hingewiesen hat, und auf die Veröffentlichungen Emmerlings[6]) über die verschiedenen Formen der Phosphorsäure im Boden und deren Bestimmung sei hier nur verwiesen.

Bogdanow[7]) schlägt für die Bestimmung der verschiedenen Pflanzennährstoffe vor: Zur Bestimmung des aufnehmbaren Stickstoffs den Boden in einem Thermostaten

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1895, **43**, 49.
[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1898, **49**, 287.
[3]) Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1894, **23**, 799.
[4]) Landw. Versuchs-Stationen 1901, **55**, 19.
[5]) Ebenda 1896, **46**, 202.
[6]) Ebenda 1899, **52**, 60.
[7]) Exper. Stat. Rec. 1901, **12**, 325.

48 Stunden lang auf 30° zu erwärmen und alsdann den Ammoniak- und Salpetersäuregehalt des Bodens zu bestimmen; zur Bestimmung der bodenlöslichen Phosphorsäure den Boden 29 Stunden lang mit der 4-fachen Menge einer 2 %-igen wässerigen Essigsäurelösung zu behandeln; die übrigen in Betracht kommenden Nährstoffe in der wässerigen Lösung, die durch 48-stündiges Schütteln von 1 Teil Boden mit 100 Teilen Wasser erhalten wird, zu bestimmen. K. K. Gedroiz[1]) konnte aber weder durch Anwendung einer 2 %-igen Essigsäure noch einer 2 %-igen Zitronensäure eine stetige Beziehung zwischen dem Gehalt des Bodens an löslicher Phosphorsäure und der von den Pflanzen wirklich aufgenommenen Menge Phosphorsäure finden.

Wir haben gefunden, daß von den in 2 %-iger Zitronensäure löslichen Menge Bodennährstoffen nur ein mehr oder weniger geringer Anteil von den Pflanzen aufgenommen wird, daß dieser Prozentanteil naturgemäß bei den einzelnen Kulturpflanzen wie auch einzelnen Böden verschieden ist. So wurden in Prozenten der in 2 %-iger Zitronensäure löslichen Bodennährstoffe unter sonst gleichen Verhältnissen von den Pflanzen aufgenommen:

Nährstoffe löslich in 2 %-iger Zitronensäure	Künstliches Bodengemisch mit adsorptiv gebundenen Nährstoffen		Sandboden	Lehmiger Sandboden	Lehmboden
	Hülsenfrüchte	Gerste	Gerste	Gerste	Gerste
Kali	30,73 %	33,88 %	16,90 %	25,37 %	25,56 %.
Kalk	0,54 „	0,14 „	1,36 „	1,38 „	0,79 „
Phosphorsäure . . .	3,80 „	4,31 „	3,27 „	4,19 „	4,82 „

Wenn somit die Menge der in 2 %-iger Zitronensäure löslichen Bodennährstoffe auch bei weitem größer ist als die von den Pflanzen wirklich aufgenommene Menge Nährstoffe, so würde die Anwendung einer 2 %-igen Zitronensäure doch dazu dienen können, die Menge der in einem Boden vorhandenen aufnehmbaren Nährstoffe zu berechnen, wenn die Menge der wirklich durch die Pflanzen aufgenommenen Nährstoffe in Prozenten der durch das Lösungsmittel gelösten Nährstoffe für die einzelnen Kulturpflanzen wie Bodenarten eine annähernd gleiche wäre. Darüber müssen noch weitere Versuche entscheiden.

Hall und Plymen[2]) haben zur Bestimmung der unmittelbar wirksamen Pflanzennährstoffe im Boden die Löslichkeit des Kalis und der Phosphorsäure in 1 %-iger Zitronensäure, in äquivalenten Lösungen von Salzsäure und Essigsäure, in einer gesättigten wässerigen Kohlensäurelösung und in ammoniakalischer Ammonzitratlösung geprüft. Die Löslichkeit von Kali und Phosphorsäure war in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht dieselbe; sie war am geringsten in dem kohlensäurehaltigen Wasser. Die 1 %-ige Zitronensäure lieferte mit der Erfahrung am besten übereinstimmende Ergebnisse, obgleich sich auch hierbei Abweichungen feststellen ließen. H. Seyder[3]) findet, daß weder die Ausziehung mit Zitronensäure nach Dyer noch diejenige mit $^1/_5$ Normal-Salzsäure nach Goß befriedigende Ergebnisse liefert, besonders nicht, wenn die Nährstoffe zumeist in organischen Verbindungen vorhanden sind.

W. Maxwell[4]) sieht in den einfachen Kohlenstoffsäuren und Amidosäuren, Reverlin und de la Harpe[5]) sehen in der Oxalsäure Lösungsmittel zur annähernden Feststellung der wahrscheinlich aufnehmbaren Pflanzennährstoffe im Boden, da diese Säuren den in der Natur stattfindenden Vorgängen ähnlich wirken.

Th. Schlößing[6]) hat Boden sehr oft mit Wasser geschüttelt und in der wässerigen Lösung die Phosphorsäure bestimmt; er findet so in 300 g von 3 verschiedenen Bodenarten 33, 16 bezw. 10 mg lösliche Phosphorsäure und stellt fest, daß diese Menge unter Berücksichtigung der aus den Wurzeln und Stoppelresten, sowie aus dem bodenbildenden Gestein

[1]) Nach Journ. f. exper. Landwirtschaft 1903, 4, 432 in Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1904, 33, 145.
[2]) Proceedings Chem. Soc. 17, 239 und Centralbl. f. Agrik.-Chem. 1902, 31, 298.
[3]) Minnesota Agric. Exper. Stat. Rep. 1900, 57.
[4]) Landw. Versuchs-Stationen 1898, 50, 331.
[5]) Vergl. Lemmermann, Landw. Versuchs-Stationen 1898, 49, 287.
[6]) Compt. rend. 127, 236, 327.

im Boden gelösten Phosphorsäure für viele Jahre ausreicht. Ferner hat Th. Schlößing noch 0,01 und 0,1 %-ige Salpetersäure als Lösungsmittel benutzt. Sigmund[1]) wendet ebenfalls Lösungen von 0,1—0,2 %-igem Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) an und glaubt auf Grund von gleichzeitigen Anbauversuchen schließen zu dürfen, daß calciumkarbonatreiche Böden ein Bedürfnis nach Phosphorsäure haben, wenn sie weniger als 0,04 %, calciumkarbonatarme Böden dagegen ein Bedürfnis nach Phosphorsäure haben, wenn sie weniger als 0,025 % in obiger Salpetersäure lösliche Phosphorsäure enthalten. B. Sjollema[2]) kommt indes zu dem Schluß, daß alle diese Verfahren, bei denen der Boden mit einer schwachen Säure oder einem Salz behandelt wird, in chemischem Sinne eine wissenschaftliche Grundlage nicht besitzen. Das ist gewiß richtig und ist auch wohl von keiner Seite behauptet worden; wir haben es im Boden nicht mit rein chemischen, sondern mit chemisch-physiologischen Vorgängen zu tun, und diese letzteren lassen sich kaum in eine chemische Reaktionsformel bringen. Ich führe die verschiedenen Versuchsergebnisse hier nur an, um zu zeigen, daß es doch nicht unmöglich erscheint, auf dem einen oder anderen Wege zu für die Praxis genügenden Anhaltspunkten zu gelangen; heute ist es allerdings noch nicht möglich, auf Grund der chemischen Untersuchung des Bodens bestimmte Düngungsvorschriften zu geben.

5. Bestimmung der im adsorbierten Zustande in der Ackererde vorhandenen Nährstoffe, Kali, Kalk, Magnesia. O. Kellner[3]) hat gefunden, daß eine gesättigte Salmiaklösung das im Boden vorhandene, adsorptiv gebundene Kali (und auch Kalk) in Lösung bringt, dagegen das in anderer Form vorhandene Kali nicht angreift. Er sättigte verschiedene Böden mit Kali und ließ dann Salmiaklösung darauf einwirken; die dadurch gelösten Kalimengen waren gleich den vorher adsorbierten + den Mengen, welche der Boden im ursprünglichen Zustande ohne adsorptiv zugeführtes Kali an die Salmiaklösung abgab. Kellner verfährt wie folgt:

20 g Boden werden in eine geräumige Platinschale gebracht und mit 50 ccm einer in der Kälte gesättigten Lösung reinen Salmiaks 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren mit einem Platinspatel behandelt. Nach dem Absetzen des Bodens wird die überstehende Lösung durch ein kleines Filter gegossen und mit heißem Wasser nachgespült. Sodann wird die Behandlung von neuem mit 50 ccm Salmiaklösung in derselben Weise wiederholt, bis ein Teil des Filtrats beim Abdampfen über der Flamme keinen Rückstand mehr hinterläßt. Dieses wird nach 15—20-maligem Ausziehen erreicht; die Filtrate werden in einer Literflasche gesammelt, bis zur Marke verdünnt und in einem aliquoten Teil Kali, Kalk und Magnesia bestimmt.

Kellner hat sodann in einem Boden tunlichst viele Pflanzen (Erbsen) gezogen und die im Boden adsorptiv gebundenen Basen Kali, Kalk und Magnesia vor und nach dem Wachstum nach vorstehendem Verfahren bestimmt; er findet, daß die von den Pflanzen aufgenommenen Mengen Kali und Kalk (für Magnesia traf dieses nicht zu) + den nach der Entwicklung noch vorhandenen Mengen Kali und Kalk gleich waren den Mengen Kali und Kalk, welche vor dem Wachstum der Pflanzen im Boden im adsorptiv gebundenen Zustande vorhanden waren. Kellner schließt hieraus, daß Kali und Kalk nur im adsorptiv gebundenen oder gelösten Zustande zur Ernährung der Pflanzen dienen, daß sie dagegen aus schwer löslichen Verbindungen (wasserfreien Silikaten usw.) von den Wurzeln nicht aufgenommen werden.

Wenn sich diese Beobachtung auch auf anderen Bodenarten allgemein bestätigt, so ist dieses Verfahren ein wesentlicher Fortschritt in der Bodenuntersuchung. Die Untersuchungen von D. Meyer[4]) über die Kalkverbindungen der Ackererde und deren Löslichkeit in 10 % Chlorammoniumlösung sprechen für die angeführten Ergebnisse Kellners.

A. Rümpler[5]) glaubt im Kalkwasser (oder in einer 2 %-igen Chlorcalciumlösung) ein Lösungsmittel für die Bestimmung des leicht löslichen bezw. in Zeolithform

[1]) Wiener Landw. Ztg. 1902, **42**, 362.
[2]) Chem.-Zeitung, 1901, **25**, 311.
[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1887, **33**, 359.
[4]) Landw. Jahrbücher 1900, **29**, 913.
[5]) Landw. Versuchs-Stationen 1901, **55**, 149 u. Die deutsche Zuckerindustrie 1901.

vorhandenen Kalis gefunden zu haben. 50 g Boden werden mit dem kalifreien Kalkwasser angerieben, der Brei auf einen mit Watte verstopften Trichter gebracht, darauf nach und nach mit im ganzen 1200 ccm Kalkwasser übergossen und im Filtrat das gelöste Kali bestimmt. Dieselben Mengen Kali werden auch gelöst, wenn man 10 g Boden mit 200 ccm einer 2 %-igen Chlorcalciumlösung auszieht.

6. Die wasserhaltende Kraft (oder die Wasserkapazität) des Bodens. Im allgemeinen steigt und fällt die Wasserkapazität des Bodens (S. 49) mit dem Absorptionskoeffizienten für Ammoniak; dieses ist aber nicht immer der Fall, weshalb eine jedesmalige Ermittelung gerade dieser Eigenschaft von Belang ist. Eine Wasserkapazität von 25—35 % gilt im allgemeinen als günstig; niedrigere und wesentlich höhere Zahlen bedingen eine weniger gute physikalische Eigenschaft des Bodens.

R. Heinrich legt neben der Wasserkapazität auch großen Wert auf die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit des Bodens (S. 61).

7. Das Wasseraufsaugungsvermögen (die Kapillaranziehung) des Bodens. Die Fähigkeit der Wasserleitung aus den tieferen Schichten zur Oberfläche gilt ebenfalls als wichtiger Maßstab für die Beurteilung der Güte eines Bodens. Bei sehr toniger, dichter Beschaffenheit des Bodens steigt das Wasser (nach S. 54) in 24 Stunden nur um 5—10 cm, bei geringerem Tongehalt um 10—20 cm und bei sehr günstiger physikalischer Beschaffenheit um 25—40 cm. Ein größerer Ton- und Humusgehalt vermindert die Schnelligkeit und den Grad des Aufsteigens und ebenso ist das letztere ein verhältnismäßig geringes bei sehr grobem Korn des Sandes.

8. Die Benetzungswärme bezw. Hygroskopizität des Bodens. Über die Verwertung dieser beiden Eigenschaften zur Beurteilung der Güte eines Bodens vergl. S. 64 u. 67.

Außer diesen als wesentlichst bezeichneten Anhaltspunkten zur Beurteilung der Ackererden sind noch einige andere besondere Vorschläge gemacht, welche hier kurz erwähnt werden mögen.

9. Bestimmung der organischen Substanz der „matière noire“ (Schwarzstoffes) von L. Grandeau. L. Grandeau[1]) glaubte seinerzeit gefunden zu haben, daß die Fruchtbarkeit der Ackererden in direkter Beziehung stehe zu der Menge der an organische Substanz gebundenen, in Ammoniak löslichen Mineralstoffe (Phosphorsäure, Kali, Kalk), daß der Fruchtbarkeits-Unterschied verschiedener Bodenarten besonders mehr durch den Phosphorsäure-Gehalt des Ammoniak-Auszugs als durch den des Säure-Auszuges angezeigt wird. Behandelt man nämlich einen Boden mit verdünnter bezw. so viel Salzsäure, daß der vorhandene Kalk eben gelöst wird, wäscht den Boden mit Wasser aus, trocknet ihn an der Luft und fügt man dann zu dem von kohlensaurem Calcium befreiten Boden verdünntes Ammoniak (Ammoniak und destill. Wasser zu gleichen Teilen), so löst das Ammoniak organische Substanz und an diese gebundene Mineralstoffe, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kalk auf, welche nach dem Verdampfen und Glühen des Auszuges ermittelt werden können.

O. Titsch[2]) und A. Tuxen konnten indes derartige Beziehungen zwischen der Menge der an organische Substanz gebundenen und in Ammoniak löslichen Mineralstoffe (bezw. Phosphorsäure) und der Fruchtbarkeit bei den von ihnen untersuchten Böden nicht finden; Tuxen glaubt vielmehr, „daß die Menge von Stoffen, welche die Salzsäure durch das Freimachen des „Schwarzstoffes“ aus der Erde zieht, maßgebender ist, als die Bestimmung des Schwarzstoffes und seiner Phosphorsäure“.

Im Anschluß hieran mag erwähnt sein, daß A. Petermann und Friedburg[3]) s. Z. glaubten, in der Dialyse ein Mittel gefunden zu haben, die Güte eines Bodens zu bestimmen. Wenn man Boden in einen mit Pergamentpapier verschlossenen Dialysator[4]) bringt und diesen

[1]) L. Grandeau, Recherches expérim. sur le rôle des matières organ. du sol dans la nutrition des plantes. Vergl. dessen Handbuch d. agrik.-chem. Analyse. Berlin 1879, S. 111.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1881, **26**, 1.

[3]) Ebenda 1872, **15**, 465 u. Bull. de l'Académie roy. de Belgique 1882, **3**, No. 1 im Centralbl. f. Agrik.-Chem. 1883, **22**, 361.

[4]) Das Pergamentpapier darf nicht mit Gummiring, sondern muß mit einem 1 cm breiten Platinband um den unteren, verdickten Glasrand befestigt werden; auch ist zu berücksichtigen, daß das Pergamentpapier für sich allein Stoffe an destilliertes Wasser abgibt, welche in Abzug gebracht werden müssen.

in eine größere Schale mit destilliertem Wasser hängt, so gibt der Boden an das destillierte Wasser mehr oder weniger ab: Kalk, Magnesia, Eisen, Kali, Natron, Kieselsäure, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure und auch organ. Substanz, welche durch Pergamentpapier diffundiert. Aus letzterem Verhalten glaubt Petermann, wie schon in den 50-er Jahren Risler, schließen zu sollen, „daß die Pflanzen einen Teil ihres Kohlenstoffs den organischen Substanzen des Bodens“ verdanken.

10. Ermittelung der aufnehmbaren Nährstoffe (der Fruchtbarkeit) des Bodens aus dem Gehalt der in ihm gewachsenen Pflanzen an Nährstoffen. Da es bis jetzt nicht möglich ist, die Menge der aufnehmbaren Nährstoffe durch die chemische Untersuchung direkt zu bestimmen — Mineralsäuren, Zitronensäure führen zu viel, kohlensäurehaltiges Wasser zu wenig in Lösung —, so ist mehrfach der Versuch gemacht worden, aus dem Gehalt der in dem Boden gewachsenen Pflanzen an Nährstoffen auf einen größeren oder geringeren Gehalt des Bodens an aufnehmbaren Nährstoffen zu schließen.

Weinhold[1]) verglich die Aschen der verschiedenen Unkräuter miteinander; er erwartete eine Ähnlichkeit der Aschen der auf demselben Boden gewachsenen Unkräuter und glaubte, daß sich auf einem Boden nur solche Unkräuter entwickeln würden, für deren Gedeihen der Boden die günstigsten chemischen (und physikalischen) Bedingungen zeigt. A. Emmerling[2]) untersuchte die Aschen von Heusorten, verglich ihre Zusammensetzung mit der mittleren Zusammensetzung normalen Heus und glaubte aus der Verschiedenheit zwischen beiden folgern zu dürfen, welche Nährstoffe in der fraglichen Wiese in ungenügendem Verhältnisse vorhanden seien. A. Atterberg[3]) hat die Haferkörner zum Ausgang seiner Untersuchungen genommen und konnte in mehreren Fällen aus dem Gehalt des Hafers an Stickstoff und Phosphorsäure und dem Verhältnis dieser Nährstoffe zueinander schließen, daß dem Boden bald Phosphorsäure, bald Stickstoff fehlte. Das Verhältnis von Stickstoff : Phosphorsäure schwankt in den Haferkörnern von 100 : 15 bis 100 : 83; das günstigste Verhältnis für das Wachstum ist 100 N : 50—55 P_2O_5. Zeigen die Haferkörner dieses letztere Verhältnis, dann befinden sich die beiden genannten Stoffe in richtigem Verhältnis im Boden, und ist die Ernte dazu eine sehr große, so ist weder Düngung mit dem einen noch mit dem anderen Stoff erforderlich; ist die Erntemenge aber eine geringe, so fehlt es an beiden Stoffen. Ist das Verhältnis 100 N : 20 P_2O_5, so fehlt es dem Boden an Phosphorsäure; ist das Verhältnis dagegen 100 N : 70 P_2O_5, so ist Stickstoffmangel vorhanden.

Hellriegel[4]) förderte diese Frage auf einer anderen Grundlage; er zog Gerstenpflanzen in einem nahezu kalifreien Quarzsande, dem er eine Nährstofflösung zusetzte, in welcher nur der Kaligehalt schwankte. Der Kaligehalt des Strohes fiel je nach den gegebenen Kalimengen von 6,43 auf 0,40 % der Trockensubstanz; der letztere Gehalt ist der durchschnittlich niedrigste an Kali für die betreffenden Organe der Gerstenpflanze. In den Körnern fiel der Kaligehalt bis auf 0,18 % der Trockensubstanz. Da sich von dem gegebenen Kali 66—100 % in der Ernte wiederfanden, glaubte Hellriegel auch bei den Kulturpflanzen des Feldes aus diesem Verhältnis den Gehalt an aufnehmbarem Kali — wie überhaupt an aufnehmbaren Mineralstoffen — im Boden berechnen zu können. Gegen letztere Annahme läßt sich indes geltend machen, daß das Kali im Ackerboden sich in einer anderen Form, nämlich im adsorbierten, also schwerer löslichen Zustande als im Quarzsande befindet, daher aus dem Verhalten der Pflanze gegen das im Quarzsande dargereichte Kali nicht auf das Verhalten gegen das im Boden enthaltene Kali geschlossen werden darf, wenngleich die Pflanzen auch das adsorbierte Kali aufzunehmen vermögen. Da ferner die einzelnen Organe der Pflanzen einen verschiedenen Gehalt an Mineralstoffen aufweisen, so ist R. Heinrich[5]) der Ansicht, daß für besagten Zweck nicht die ganzen Pflanzen, sondern nur die einzelnen Organe untersucht werden dürfen; er hält die

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1862, **4**, 188 und 1864, **6**, 50.
[2]) Landw. Wochenbl. f. Schleswig-Holstein 1875, No. 24 u. 25.
[3]) Landw. Jahrbücher 1886, **15**, 415 und 1887, **16**, 757.
[4]) Jahresbericht f. Agrikultur-Chemie 1867, 117.
[5]) R. Heinrich, Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume. Wismar 1882, 49 u. ff.

Wurzeln der Pflanzen für das geeignetste Organ, weil sich in ihnen die Differenz des Nährstoffgehaltes (zwischen „arm" und „reich") am meisten und deutlicher zeigt, als in den höher gelegenen, jüngeren Pflanzenteilen. Als Kulturpflanze wählte er zunächst den Hafer, weil er auf den verschiedenartigsten Böden wächst. Der Hafer wurde teils auf sehr reichen, teils auf an aufnehmbarem Stickstoff sehr armen Böden gezogen; letztere wurden dann durch einseitige Düngung mit Stickstoff und Kali bezw. Stickstoff und Phosphorsäure erschöpft, um auch einen an Phosphorsäure bezw. Kali armen Boden zu erhalten. Auf diese Weise wurden in der Trockensubstanz der Haferwurzeln gefunden Mengen:

	geringe	mittlere		geringe	mittlere
für Stickstoff . .	0,5 —0,6 %	0,7—0,9 %	für Kalk . . .	0,2—0,3 %[1]	0,3—0,4 %
„ Kali	0,08—0,1 „	0,2—0,4 „	„ Magnesia . .	0,1?	?
„ Phosphorsäure	0,08—0,2 „	0,2—0,3 „	„ Schwefelsäure	0,03?	?

Unter diesen Niedrigstgehalten in den Haferwurzeln kann kein günstiges Wachstum mehr erwartet werden. Je weiter sich aber die Gehalte in den Haferwurzeln von den Niedrigstzahlen entfernen, desto weniger wird die Zuführung von aufnehmbaren Nährstoffen durch die künstliche Düngung erforderlich sein. Weist die Trockensubstanz einer Haferwurzel z. B. folgende Gehalte auf:

	1. Fall	2. Fall	3. Fall
Stickstoff	1,24 %	0,82 %	0,51 %
Kali	0,87 „	1,23 „	0,36 „
Phosphorsäure	0,18 „	0,53 „	0,21 „

so ist im 1. Fall nur eine Düngung mit Phosphorsäure, im 2. und 3. Fall nur die mit Stickstoff angezeigt. Je ärmer die Wurzeln an Nährstoffen sind, desto ärmer ist die betreffende Ackerkrume; je reichlicher die normalen Wurzeln Nährstoffe enthalten, desto reicher muß auch der Boden sein, dem sie ihre Nährstoffe entzogen haben. Derjenige Bestandteil, der in geringster Menge vorhanden ist, regelt die Erträge und bewirkt, daß die Ernten gering oder mittelgut ausfallen. Die übrigen Nährstoffe können dann in viel reichlicher als oben angegebener Menge vorhanden sein, ohne daß sie deshalb den Ertrag zu steigern imstande wären.

Wenn die Pflanzenwurzeln einen hohen Gehalt an Nährstoffen aufweisen und der Boden gleichzeitig eine hohe absolute Menge Nährstoffe enthält, dann kann der Landwirt die weitere Aufschließung der Bodenbestandteile dem regelrechten Verlauf der Verwitterung überlassen und braucht in dem vollen Ersatz der entzogenen Nährstoffe nicht ängstlich zu sein. Ist der absolute Gehalt des Bodens ein hoher, der Gehalt der Pflanzenwurzeln aber ein geringer, so kommt es nur darauf an, durch entsprechende Kulturen, durch Anwendung von Stalldünger und indirekt wirkenden Düngemitteln (Gips, Kalk, Kochsalz) den Vorrat aufzuschließen und in eine aufnehmbare Form überzuführen.

A. v. Dikow[2]) hat die Versuche Heinrichs bei der Gerstenpflanze auf einem mageren, mehrere Jahre nicht gedüngten Sandboden unter Anwendung steigender Düngermengen nachgeprüft und schließt aus den Versuchen, daß das Gesetz des Minimums von Heinrich als richtig anzusehen, das Gesetz des Maximums wahrscheinlich ist, daß die Wurzeln der Pflanzen wohl das Düngerbedürfnis anzeigen, daß aber der Nährstoffgehalt der Wurzeln nicht als Maßstab für die Menge der aufnehmbaren Nährstoffe im Boden dienen kann; nur dann, wenn der Nährstoffgehalt der Wurzeln die Höchstmenge erreicht, ist der Zweck der Düngung zur Erzeugung der größtmöglichen Menge organischer Substanz als erreicht anzusehen.

Haeßner[3]) schließt aus seinen Versuchen, nach denen der Gehalt der gedüngten Gerstenwurzeln an Stickstoff und Phosphorsäure mit dem Gehalt der Wurzeln von unge-

[1]) Diese Zahl drückt wahrscheinlich nicht die Niedrigstmenge aus, sondern muß vielleicht noch weiter herabgesetzt werden.

[2]) Journ. f. Landwirtschaft 1891, **39**, 134.

[3]) Haeßner, Untersuchungen über den Nährstoffgehalt in den Wurzeln und Körnern der Gerste und Verhalten derselben zu den im Boden vorhandenen assimilierbaren Pflanzennährstoffen, 1887.

düngten Parzellen gleich war, die Unhaltbarkeit der Ansicht Heinrichs; jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß der benutzte Boden noch hinreichend aufnehmbare Nährstoffe enthielt.

A. Helmkampf[1]) hält die Wurzeln ebenfalls für keine geeignete Untersuchungsmasse, sondern glaubt, daß die Pflanzenuntersuchung in Verbindung mit einem Düngungsversuch geeignet ist, die Düngungsbedürftigkeit eines Bodens anzugeben, und schlägt folgendes Verfahren vor: „Soll der Nährstoffzustand eines Ackers geprüft werden, so ist zunächst die Anstellung eines Düngungsversuches (mit Halmfrucht) erforderlich. Sodann wird zur Zeit der Blüte einer jeden Parzelle ein Durchschnittsmuster der auf ihr gewachsenen Pflanzenmasse entnommen und untersucht. Zeigt sich nun, daß der Gehalt der Pflanzen infolge der Düngung mit einem Nährstoff an diesem eine Steigerung erfährt, so folgt daraus die Düngungsbedürftigkeit für diesen Stoff; bleibt aber andererseits trotz Düngung der Gehalt überall der gleiche, so ist auf genügenden Vorrat im Acker zu schließen.“

M. Stahl-Schröder[2]) hat die Versuche Heinrichs wie Atterbergs eingehend nachgeprüft; auch er verwirft die Wurzeln als Untersuchungsmasse für die Beurteilung des Düngebedürfnisses des Bodens, weil sie sich einerseits nicht genügend quantitativ sammeln lassen, andererseits Luxuskonsumtion treiben, d. h. einen Überschuß an Nährstoffen aufnehmen und enthalten können, ohne daß dieser Mehrgehalt in einer Mehrernte zum Ausdruck gelangt. Aus dem Grunde besteht auch das v. Dikowsche Gesetz des Maximums nicht. Dagegen bietet der Vorschlag Atterbergs mehr Aussicht auf Erfolg. Es müssen indes bei der Bestimmung des Verhältnisses von Stickstoff: Phosphorsäure mehr die klimatischen und Witterungsverhältnisse der Anbaugegend berücksichtigt werden. Stahl-Schröder findet z. B. in den in Peterhof bei Riga geernteten Haferkörnern das richtige und günstige Verhältnis von Stickstoff: Phosphorsäure wie 100 : 30—40; ist dasselbe enger, dann liegt Stickstoff-Mangel oder Phosphorsäure-Überschuß vor; ist es weiter, dann ist Phosphorsäure-Mangel oder Stickstoff-Überschuß vorhanden.

Weil aber das Bedürfnis der Pflanzen nach Stickstoff, Phosphorsäure, Kali usw. verschieden ist, außerdem aber die einzelnen Kulturpflanzen sich bezüglich der Ausnutzung der einzelnen Bodennährstoffe verschieden verhalten, so lassen sich aus der Untersuchung der Haferkörner allein ohne Zweifel noch keine richtigen Düngungsregeln für die anderen Kulturpflanzen ableiten.

H. Joulie[3]) sucht durch zahlreiche Untersuchungen zu ermitteln, was ein fruchtbarer Boden enthalten muß, und benutzt die so gewonnenen Werte zur Beurteilung anderer Ackererden; ist dann der betreffende Pflanzenwuchs zur Zeit der Blüte und Reife ein befriedigender, so war die Düngung eine richtige, ist aber der Erfolg ungünstig, so wird die Pflanze untersucht und aus der Zusammensetzung im Vergleich zur typischen Durchschnitts-Zusammensetzung derselben Pflanze, welche durch die Untersuchung zahlreicher am besten und vollkommensten ausgewachsener Einzelpflanzen gefunden ist, ermessen, was der ersteren Pflanze fehlt.

Auch M. Märcker[4]) läßt eine Untersuchung des Bodens gleichsam durch die Pflanze ausführen, indem er ermittelt, wie große Mengen gewisser Nährstoffe — zunächst der Phosphorsäure — durch die Pflanzen aus Bodenarten von verschiedener Beschaffenheit aufgenommen werden können. Dabei stellte sich heraus, daß die Aufnahme der Phosphorsäure durch die Pflanze sich mit der Löslichkeit der Phosphorsäure im Boden steigerte, daß die von der Pflanze aufgenommene Phosphorsäure in geradem Verhältnis zu der durch Ammoniumzitrat (Petermann) aus dem Boden gelösten Phosphorsäure steht. Deshalb glaubt M. Märcker in dem Ammoniumzitrat oder nach anderen Versuchen in einer 5 $^0/_0$-igen Zitronensäurelösung ein Mittel zur Bestimmung der bodenlöslichen, d. h. der jedesmal für die Pflanze aufnehmbaren Phosphorsäure gefunden zu haben. (Vergl. hierzu vorstehende Ausführungen S. 75.)

---

1) Journ. f. Landwirtschaft 1892, **40**, 85.

2) Ebenda 1904, **52**, 31, soweit bis Schluß des Druckes dieses Bogens erschienen ist.

3) Journ. d'agric. **1**, No. 1086, 89.

4) Jahrbuch der Versuchs-Station Halle 1890.

11. Schädliche Bestandteile des Bodens. Wenn ein Boden neben saurem Humus (S. 36) gleichzeitig mehr oder weniger Eisenoxydul enthält, so ist dieses ein Zeichen mangelhafter Durchlüftung, die unter Umständen ein Wachstum sog. saurer Pflanzen (Sauergräser, Moos usw.) zur Folge hat. Alsdann muß in erster Linie auf eine zweckmäßige Durchlüftung, sei es durch Entwässerung (Drainage) oder durch Aufbesserung der physikalischen Eigenschaften der dicht geschlossenen Ackerkrume hingearbeitet werden. Auch ist die Anwendung von gebranntem Kalk oder von diesem und einem Kalisalz oder von Mergel oder von Holzasche angezeigt.

Als direkt sehr schädlich ist „Schwefelkies" bezw. „Wasserkies" in einem Boden zu bezeichnen, weil er bei der Zersetzung die für Pflanzen giftige freie Schwefelsäure und ferner ebenso giftiges Ferrosulfat liefert. Letzteres setzt sich im Boden allerdings bald mit kohlensauren Salzen um, indem sich z. B. schwefelsaures Calcium und Ferrihydroxyd bildet. Letzteres ist unschädlich,[1]) das schwefelsaure Calcium aber leichter löslich als kohlensaures Calcium, und so kann für den Anfang das Ferrosulfat sogar eine günstige, d. h. indirekt düngende Wirkung äußern. Das hält aber nur so lange an, als Vorrat an kohlensauren Erdalkalien vorhanden ist.

Auch andere leicht zersetzliche Schwefelverbindungen, wie Schwefelcalcium, Zinkblende usw., sind schädlich im Boden. Schwefelcalcium gelangt z. B. mitunter in den Abfällen der Soda- und Pottasche-Fabriken (nach Leblancs Verfahren), ferner in den Abfällen von Gasfabriken als Gaskalk zur Anwendung; letzterer enthält gleichzeitig schädliche unterschwefligsaure Salze, teerige Erzeugnisse und vor allem Rhodanammonium, welches letztere schon in sehr geringen Mengen (0,5—1,0 g für 1 qm Boden bezw. 0,0025 % nach E. Haselhoff[2])) giftig auf die Pflanzen wirkt.

Zinkblende (Schwefelzink) zersetzt sich im Boden leicht zu schwefelsaurem Zink, welches für sich in einer Menge von 5—10 mg für 1 l Nährlösung schon Pflanzen zum Absterben bringt. Unlösliche Zinkverbindungen, z. B. kohlensaures Zink, wirken nicht oder nur dann schädlich, wenn sie infolge reichlicher Kohlensäurebildung und genügenden Wassers in Lösung gebracht werden. Es kann daher mitunter zinksulfathaltiges Wasser lange Zeit zur Berieselung von Wiesen benutzt werden, ohne daß eine schädliche Wirkung zutage tritt, nämlich dann, wenn der Boden reich an kohlensauren Erden (und Humus)[3]) ist, mit denen sich das schwefelsaure Zink zu schwefelsauren Erden (Kalk, Magnesia) und zu unlöslichem, kohlensaurem Zink umsetzt. Dieser Umsetzungsvorgang hat aber zur Folge, daß die schwefelsauren Salze, auch gebildetes schwefelsaures Kalium als löslich mit dem Rieselwasser aus dem Boden weggeführt werden, so daß letzterer an Pflanzennährstoffen mehr und mehr verarmt, während sich das Zink in ihm anhäuft. Zu der direkt schädlichen Wirkung des Zinksulfates gesellt sich dann die indirekt schädliche Wirkung, welche die Böden nicht selten ganz ertraglos macht. Ebenso wie Schwefelkies und Ferrosulfat, Zinkblende und Zinksulfat verhält sich Schwefelkupfer und Kupfersulfat; nur scheint Kupfersulfat als solches nicht so giftig für Pflanzen wie Zinksulfat zu sein; nach hiesigen Versuchen gedeihen Mais und Bohnen bei einem Gehalt von 10 mg Kupfersulfat auf 1 l Nährlösung ganz regelrecht, die schädliche Wirkung beginnt erst bei 15—20 mg auf 1 l.

Um derartig beschädigte Böden wieder aufzubessern, empfiehlt sich in erster Linie unter Umbrechen derselben eine starke Kälkung oder Mergelung.

Als äußerst giftiger Bestandteil ist auch die arsenige Säure aufzuführen, welche mitunter durch Abwasser aus Gerbereien, Färbereien und Farbefabriken usw. in den Boden gelangen kann. Nach Fr. Nobbe bringt schon 1 mg arsenige Säure in 1 l Nährlösung meßbare Wachstumsstörungen hervor, während es nach des Verfassers Versuchen im Boden

---

[1]) Das Ferrihydroxyd wird erst bei größeren Mengen schädlich, indem es die Poren des Bodens verschließt, also die Luftdurchlässigkeit beeinträchtigt und dadurch versauernd wirkt.

[2]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten 1904, 14, 1.

[3]) Auch der Humus bildet mit dem Zinksulfat unlösliches humussaures Zink.

— vielleicht infolge Verflüchtigung durch Bildung von Arsenwasserstoff — nicht so stark schädlich zu wirken scheint; die nachteiligen Wirkungen machten sich jedoch im Boden auch schon bei geringen Mengen, nämlich 0,025 %, deutlich geltend.

Zu den direkt schädlichen Bestandteilen der Ackererde gehören ferner lösliche Salze in größerer Menge, so Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, wie sie mitunter durch Überschwemmungen mit Meerwasser oder durch Berieselung mit Abwasser aus Steinkohlengruben, Salinen, Kalisalz-Bergwerken, Sodafabriken (nach dem Ammoniak-Verfahren) im Boden auftreten können. Wie schon oben S. 71 bemerkt, macht ein Gehalt von 0,1 % und mehr Kochsalz den Boden unfruchtbar. Chlorcalcium und Chlormagnesium scheinen an sich nicht so stark schädlich zu sein als Chlornatrium. Bei hinreichender Feuchtigkeit äußern die löslichen Salze häufig keine schädliche Wirkung, sondern erst beim Austrocknen des Bodens (im Sommer), wo die Bodenlösung konzentrierter wird; denn die Pflanzen gedeihen regelrecht nur in Nährsalzlösungen von 1 zu 1000, sind aber gegen eine einseitige Salzlösung noch empfindlicher. Gelangen derartige salzhaltige Wässer wiederholt auf einen Boden, so lagern sich nach Ad. Mayer die Tonteilchen dichter aneinander, der Boden wird „dicht geschlämmt"; ferner entführen sie dem Boden durch Wechselzersetzung und auch durch ihre stärker lösende Wirkung, gegenüber gewöhnlichem Wasser, wichtige Nährstoffe, besonders Kali (Chlornatrium löst auch Kalk und Magnesia), so daß infolgedessen die Erträge ebenfalls nachlassen. Diese lösende Wirkung äußern die Salze schon deutlich, wenn sie in einer Menge von 0,5 g auf 1 l vorhanden sind; die schädliche Wirkung kann durch einen gleichzeitig vorhandenen, verhältnismäßig hohen Kaligehalt des Wassers zum Teil ausgeglichen werden.

Bei Böden, welche durch Salze dieser Art, besonders durch Kochsalz verdorben sind, wird Anbau solcher Pflanzen empfohlen, welche, wie Kohl, Raps oder Gerste (wegen der flachen Bewurzelung) verhältnismäßig viel Salz vertragen; bei den durch Überschwemmungen mit Meerwasser beschädigten Böden hat sich nach Ad. Mayer auch eine Düngung mit Stickstoff (Salpeter) als günstig erwiesen, ebenso der Anbau von bodenlockernden Gewächsen (z. B. Klee und sonstigen tiefwurzelnden Pflanzen); dabei soll man den Boden vor Winter in rauhe Furchen legen, damit der Frost auf ihn einwirken kann und die Salzteilchen den Winter über besser in den Untergrund gewaschen werden.

Außer den Chloriden kommt mitunter auch kohlensaures Natrium im Boden als schädliches Salz vor, so z. B. im Boden der ungarischen Pußta, wo es bei geringer Bodenfeuchtigkeit vorübergehende Unfruchtbarkeit hervorruft; Sprengel fand in einer unfruchtbaren Ackererde aus Portorico 0,66 % kohlensaures Natrium.

Auf die Nachteile, welche Magnesiumsalze, auch sogar Magnesiumkarbonat haben, wenn letzteres in größerer Menge als Calciumkarbonat vorhanden ist, habe ich schon S. 71 hingewiesen.

Auf diese und andere außergewöhnliche Bestandteile ist unter Umständen ebenfalls Rücksicht zu nehmen, wenn es sich um Beurteilung der Güte und Fruchtbarkeit eines Bodens handelt. Wer sich eingehender darüber, wie die vorstehend aufgeführten außergewöhnlichen Bestandteile nachteilig auf Boden und Pflanzen wirken, unterrichten will, den verweise ich auf meine Schrift: „Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen usw.". Berlin 1899.

B. Untersuchung der Moorböden.

Im allgemeinen gelten für die physikalische und chemische Untersuchung des Moorbodens dieselben Regeln, wie für diejenige der mineralischen Bodenarten. Die Eigenartigkeit des erstgenannten macht jedoch im besonderen eine Menge von Abänderungen notwendig, so daß es ratsam ist, die Untersuchung der Moorbodenarten getrennt für sich zu behandeln.

Im folgenden sollen die Verfahren beschrieben werden, die für die Untersuchung des Moorbodens von der Moor-Versuchs-Station in Bremen ausgearbeitet und augenblicklich dort in Gebrauch sind. Wenn diese Verfahren in der einen oder anderen Richtung noch nicht die erwünschte Erweiterung und Vervollständigung gefunden haben, so liegt das einmal an der Neuheit des Gegenstandes, für den fast keine Vorarbeiten vorlagen, dann an der Fülle anderer herantretenden wichtigen Fragen, welche die Zeit und Arbeitskraft der Station in Anspruch nahmen.

Im großen und ganzen soll die Darstellung dem bei der Untersuchung von Mineralböden eingehaltenen Gange folgen; es kann daher auf manches zurückverwiesen werden. Die Besonderheiten der Moorboden-Untersuchung werden dagegen eingehende Besprechung finden.

I. Probenahme.

Abgesehen von den für alle Bodenarten gleichmäßig geltenden Vorschriften über die Probenahme zum Zwecke chemischer und physikalischer Untersuchung — auch hier sei vor allem auf die Erlangung einer wahren Durchschnittsprobe hingewiesen — ist bei der Entnahme von Moorproben folgendes besonders zu beachten: Wegen der häufig sehr verschiedenen Beschaffenheit der obersten, für die Pflanzen zunächst in Betracht kommenden Schicht und der tieferen Moorschichten ist ein Getrennthalten bei der Probenahme unerläßlich. Die Untersuchung der tieferen Moorschichten, soweit sie durch die Entwässerungsgräben angeschnitten werden, soll Auskunft darüber geben, ob der Vorrat an Pflanzennährstoffen auf größere Tiefe hin anhält, sowie notwendige Aufschlüsse über den Zersetzungszustand und das Verhalten der tieferen Moorschichten bei Entwässerung und Durchlüftung liefern. Dann ist zu berücksichtigen, daß beim Ausheben der zahlreichen Entwässerungsgräben nicht unerhebliche Mengen aus den unteren Moorlagen auf die Oberfläche geschafft und über diese verteilt werden, die Beschaffenheit der späteren Kulturschicht also wesentlich beeinflussen. Nicht selten finden sich zudem in den tieferen Schichten pflanzenschädliche Stoffe, welche, auf die Oberfläche gebracht, äußerst giftig auf das Pflanzenwachstum wirken. Der mineralische Untergrund, falls er bei Mooren von geringer Mächtigkeit durch die Gräben angeschnitten wird, ist ebenfalls auf pflanzenschädliche Substanzen zu untersuchen, dann, wenn z. B. eine Sanddeckkultur geplant wird, bei welcher der Sand dem Untergrunde entnommen werden soll, auch auf seine Eignung als Bedeckungsmaterial in physikalischer Hinsicht.

Alle diese Erwägungen haben zur Aufstellung einer Vorschrift für die Entnahme von Bodenproben seitens der Moor-Versuchs-Station geführt, die im Wortlaut hier folgt. Besonders sei noch hervorgehoben, daß die Moorproben in ihrem natürlichen Zustand, also möglichst frisch, nicht etwa an der Luft vorgetrocknet, zur Untersuchung gelangen müssen, da nur so, wie weiter unten ausgeführt werden wird, richtige Anhaltspunkte für die Beurteilung der fraglichen Moorflächen gewonnen werden können.

Anweisung zur Entnahme von Moorboden-Proben behufs chemischer und physikalischer Untersuchung.

Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der für die Kultivierung bestimmten Moore das Gedeihen der Kulturen wesentlich beeinflussen und sehr häufig für die Art und Weise der Benutzung maßgebend sind, so ist es unerläßlich, vor der Inangriffnahme irgend welcher Kultur auf Flächen, über deren Verwertbarkeit genügende Erfahrungen noch nicht vorliegen — neben Feststellung der Wasserverhältnisse und sonstiger das Pflanzen-

wachstum beeinflussenden Faktoren — den Boden auf seine chemische Zusammensetzung und diejenigen physikalischen Eigenschaften zu prüfen, welche für das Pflanzenwachstum besonders wichtig sind.

Soll aber die Untersuchung einwurfsfreie Ergebnisse liefern, so ist es vor allem geboten, bei der Entnahme der Proben die größte Sorgfalt und alle Vorsichtsmaßregeln zu beachten, um ihnen den Charakter der Durchschnittsproben zu sichern.

Zu dem Zweck stellt man zunächst durch Beobachtung des augenblicklichen Pflanzenwuchses und der äußeren Bodenbeschaffenheit fest, ob die in Betracht kommenden Ländereien

a) eine einheitliche Beschaffenheit besitzen,
b) bedeutende Verschiedenheiten aufweisen.

Im Falle a verteilt man die Probenahme gleichmäßig über die ganze Fläche in der Weise, daß man an möglichst vielen Stellen die lebende Bodennarbe möglichst flach abschält und

1. Proben von etwa 1—2 kg von der Oberfläche bis zu 20 cm Tiefe,
2. Proben von etwa 1—2 kg von 20 cm Tiefe bis zur Sohlentiefe der vorhandenen oder noch zu ziehenden Entwässerungsgräben aushebt.
3. Für den Fall, daß die Gräben überall oder an einzelnen Stellen schon in den mineralischen Untergrund einschneiden, hält man den (ebenfalls einzusendenden) mineralischen Teil (Probe 3) von dem moorigen Teil der Probe 2 gesondert.

Sämtliche Einzelproben aus der Oberflächenschicht (unter 1) werden auf das sorgfältigste durcheinandergemischt, daraus wird ein Durchschnittsmuster von mindestens 2—3 kg entnommen und in einen vorher mit unauslöschlicher Farbe benummerten reinen Beutel verpackt. Ebenso gewinnt man je eine Durchschnittsprobe aus den tieferen Schichten (unter 2 und 3).

Im Falle b verfährt man auf jeder einzelnen der untereinander verschiedenen Flächen für sich genau wie auf Fläche a und entnimmt somit weitere Durchschnittsproben: 1a, 2a usw., 1b usw.

Ist der Moorstand geringer als 20 cm, so ist in der angegebenen Weise je eine Durchschnittsprobe aus der eigentlichen Moorschicht und aus dem mineralischen Untergrund zu nehmen.

Finden sich in der Nähe des Moores oder in erreichbarer Tiefe des Untergrundes mineralische Bodenarten: Sand, Lehm, Mergel, Wiesenkalk und dergl., die möglicherweise für die Meliorierung des Moorbodens Bedeutung gewinnen könnten, so sind auch hiervon Durchschnittsproben von 1—1$^1/_2$ kg zu entnehmen und mit einer genauen Beschreibung der Lagerungsverhältnisse, des räumlichen Umfanges usw. zu versehen.

Die Proben sind in frischem Zustand, gut und jede für sich verpackt, zur Untersuchung einzusenden.

Es ist wünschenswert, daß von jeder zu untersuchenden Fläche ein etwa 3 dm langes und breites Stück der ursprünglichen Bodennarbe (Gras-, Heide-, Moosnarbe oder dergleichen) mit den darauf befindlichen Pflanzen in unverletztem Zustand eingesandt wird. Die Auswahl des Narbenstückes ist so zu treffen, daß dadurch eine einigermaßen richtige Vorstellung von dem durchschnittlichen gegenwärtigen Pflanzenbestand der Moorfläche gewonnen werden kann. Ist dieser Bestand sehr verschieden, so sollten, falls nicht überhaupt Fall b der Probenahme Platz greift, mehrere Narbenproben von derselben Fläche eingesandt werden. Die Narbenproben werden am zweckmäßigsten nach der Entnahme mit einer Bezeichnung versehen, in besondere Kistchen verpackt und möglichst bald mit der Post abgeschickt, damit die Pflanzen in noch erkennbarem Zustande eintreffen.

Wenn die Anlage von Dauerweiden oder Wiesen beabsichtigt wird, so ist es von allergrößter Wichtigkeit, mehrere derartige Narbenstücke von jeder Fläche einzusenden, und zwar bei Unterschieden im Niveau der einzelnen Fläche mindestens je eines von dem höheren und von dem tieferen Teile. Befinden sich in der Nähe auf demselben Boden gute Dauerweiden oder Wiesen, so ist es sehr erwünscht, daß auch von diesen eine kennzeichnende Narbenprobe oder eine etwa 1 kg große Durchschnittsprobe des Heus eingereicht wird.

Da durch die Herstellung der unter 1 genannten Mischprobe die natürliche Lagerung und Struktur des Moorbodens unter Umständen stark geändert werden kann, so ist ferner noch die Einsendung mindestens eines, besser mehrerer Bodenwürfel von 10 cm Kante aus der Oberflächenschicht des Moores bis 20 cm Tiefe, die die durchschnittliche Beschaffenheit der Oberfläche in ungestörter Lagerung darstellen, anzuraten.

II. Vorbereitung zur Untersuchung und physikalische Untersuchung.

Für die Beurteilung der Güte und Kulturfähigkeit eines Moorbodens ist es sehr wesentlich, den Grad der Zersetzung zu bestimmen, in welchem sich die moorbildenden Pflanzen befinden. Es ist schwierig, hierfür bestimmte Vorschriften zu geben; nur durch Vergleichungen einer großen Reihe der verschiedenartigsten Moorbildungen in den verschiedensten Zuständen der Humifikation ist es möglich, Sicherheit in der Beurteilung des Zersetzungszustandes zu erlangen.

Im allgemeinen läßt sich folgendes sagen: Ist die Zersetzung der moorbildenden Pflanzenreste so weit vorgeschritten, daß ihre Struktur mit bloßem Auge nicht mehr erkennbar ist und das ganze Bodenmuster erdig und mehr oder weniger krümelig erscheint, so kann die Moorsubstanz als vorzüglich zersetzt bezeichnet werden. Von vornherein darf als wahrscheinlich, wenn auch nicht als sicher angenommen werden, daß ein solcher Moorboden einen verhältnismäßig großen Vorrat an Stickstoff und meistens auch an Kalk enthält. Bei weniger weit vorgeschrittener Humifikation sind zahlreiche in ihrer Struktur noch erhaltene Pflanzenreste erkennbar; der betreffende Moorboden wird als gut oder ziemlich gut zersetzt zu bezeichnen sein. Sind fast alle Pflanzenteile noch vollkommen erhalten, arm an erdigen Beimengungen, unter Umständen noch sperrig, so ist die Moorsubstanz mäßig oder schlecht humifiziert. Trotz vollkommener Erhaltung der äußeren Struktur kann der Zerfall im Innern der Pflanzenreste so weit gediehen sein, daß sie z. B. beim Zerreiben zwischen den Fingern vollständig erdig erscheinen. Ein so beschaffenes Moor wird sich sehr schnell durch die Einwirkung der Atmosphärilien vollkommen zersetzen, es ist als vorläufig noch mäßig zersetzt, aber als leicht zersetzlich zu kennzeichnen. — In jedem Fall wird bei den Moorböden von unvollkommenem Zersetzungszustand nach der Anlage der Entwässerungsgräben eine mehr oder weniger beträchtliche Verdichtung und eine dadurch verursachte Senkung der Mooroberfläche eintreten, worauf bei dem Vorschlag von Kulturmaßregeln notwendigerweise hingewiesen werden muß.

Vor allem ist die Bestimmung der Pflanzen, aus denen das Moor entstanden und mit denen es im natürlichen Zustande bestanden ist, äußerst wertvoll. Sie läßt in den meisten Fällen sofort erkennen, ob wir es mit einem von Natur graswüchsigen sog. Niederungsmoor oder mit einer vorwiegend aus Torfmoosen, Heide und Wollgräsern entstandenen Hochmoorbildung oder besser einem Heide-Moostorfmoore zu tun haben. Durch zahlreiche Untersuchungen der Moor-Versuchs-Station ist dargetan, daß die erstgenannten bedeutend kalkreicher sind als die letzteren. Als obere Grenze des Kalkgehaltes für die Hochmoore wurde 0,5 % auf Trockensubstanz berechnet, als untere Grenze für die ausgesprochen graswüchsigen Moore 2,5 %, frei gedacht von zufälligen Bestandteilen, ebenfalls auf Trockensubstanz berechnet, festgesetzt. Zwischen beiden finden sich selbstverständlich zahlreiche Übergänge, auch können in demselben Moore durch eine Veränderung der Entstehungsbedingungen niederungsmoorartige und hochmoorartige Schichten in abwechselnder Lagerung entstanden sein. Jedenfalls gibt die Erkenntnis, welche Art von Moorboden vorliegt, schon für die analytische Untersuchung, die Bestimmung der Zer-

setzungsfähigkeit u. dergl. wertvolle Winke. Aus diesen Gründen verlangt die obenstehende Anweisung auch die Einsendung eines kennzeichnenden Narbenstückes der betreffenden Moorflächen.

Die besprochenen Beobachtungen sind nur an der frischen Moorsubstanz mit Sicherheit anzustellen und werden daher am besten vor jeder weiteren Verarbeitung ausgeführt.

Der Wassergehalt der Moorproben, soweit er sich von vornherein beurteilen läßt, verdient ebenfalls Beachtung, da durch das Abzapfen des Wassers aus sehr wasserreichen Mooren eine bedeutende Volumverminderung der Moormasse eintritt.

Im allgemeinen ist die Untersuchung der rein organischen und der mit Mineralsubstanzen (Sand, Kalk, Ton) in größerer oder kleinerer Menge gemischten sog. anmoorigen Böden gleich; vorteilhafterweise schenkt man jedoch diesen Verhältnissen schon bei der Vorbereitung zur Untersuchung Beachtung, da man dadurch wertvolle Anhaltspunkte für die Untersuchung selbst erhält.

Die analytische Untersuchung der Bodenproben liefert nur dann sichere Anhaltspunkte für den Vorschlag von Kultivierungsmaßnahmen, wenn es möglich ist, die ermittelte Zusammensetzung mit derjenigen von Böden zu vergleichen, welche schon in Kultur sind, deren Fruchtbarkeit bekannt und bei denen die Zweckmäßigkeit der Meliorierung durch den Erfolg bewiesen ist. Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der Moorböden in bezug auf den Zersetzungszustand, den Gehalt an Mineralstoffen, die Dichtigkeit der Lagerung können jedoch die prozentigen Zahlen der Untersuchung nicht viel besagen. Enthält z. B. ein mit Sand gemischter Moorboden A in Prozenten der Trockensubstanz 1,5 % Stickstoff, ein von Sand freier B dagegen 3 % Stickstoff, so würde der Schluß, daß der letztere der an diesem wichtigen Pflanzennährstoff reichere sei, durchaus unsicher sein, denn da 1 cbm des natürlichen Bodens A z. B. 680 kg feste Stoffe (trocken gedacht), 1 cbm des Bodens B dagegen nur 250 kg feste Stoffe enthalten kann, so ergibt sich, daß auf einem Hektar bis zur Tiefe von 20 cm an Stickstoff vorhanden sind

im Moorboden A 20400 kg,
" " B 15000 "

daß also entgegen der durch die prozentigen Zahlen gewonnenen Anschauung der Boden A der stickstoffreichere ist.

Daher ist es, um eine sichere Vorstellung über die den Pflanzen in einer bestimmten Schicht zugängliche Nährstoffmenge zu erlangen, bei den Moorbodenarten in noch viel höherem Maße als bei den mineralischen Böden notwendig, das scheinbare spezifische Gewicht oder das Volumgewicht zu ermitteln.

Bei den unter Beachtung der oben gegebenen Anweisung entnommenen und zur Untersuchung von auswärts eingeschickten Proben wird dieses nach dem an der Moor-Versuchs-Station üblichen Verfahren in folgender Weise ausgeführt: Die Moorprobe wird sorgfältig gemischt und mit den Händen so dicht zusammengepreßt, als es ohne Aufbietung übermäßiger Kraft geht; nach Herstellung einer ebenen Fläche wird aus dieser mit Hilfe einer vorher tarierten Blechform ein Würfel von 10 oder 15 cm Höhe entsprechend 1000 bezw. 3375 ccm Inhalt ausgestochen, gewogen, die Moorsubstanz auf Hürden flach ausgebreitet, im Trockenschrank bei mäßiger Temperatur (90°) lufttrocken gemacht und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Masse läßt sich dann leicht zerkleinern und mahlen. Hierzu leistet eine Excelsiormühle für Hand- oder Maschinenbetrieb mit verstellbarer Mahlscheibe vorzügliche Dienste,[1]) vergl. auch unter „Futtermittel“. Die so ge-

[1]) Zu beziehen von dem Grusonwerk Friedr. Krupp in Buckau-Magdeburg bezw. Eisenwerk Gaggenau in Gaggenau (Baden).

wonnene lufttrockne Probe dient auch zur chemischen Untersuchung; in ihr wird (s. u.) eine Bestimmung der Trockensubstanz ausgeführt; damit erhält man die nötigen Unterlagen, um berechnen zu können, wie viel z. B. 1 cbm des natürlichen Moores an frischer und trocken gedachter Substanz enthält; man kann dann leicht mit Hilfe der prozentigen Zahlen der Untersuchung den absoluten Gehalt einer beliebigen Bodenmenge an wertbestimmenden Stoffen ermitteln.

Das beschriebene Verfahren ist allerdings nicht vollkommen einwandfrei. Die Veränderung im Wassergehalt und in der Lagerung der Moorteilchen bei der Probenahme und dem Versand wird die Größe des Volumgewichts in gewissem Grade beeinflussen. Bedenkt man aber einerseits, daß man bei dem beschriebenen Verfahren fast nie die feste Lagerung der Moorteilchen wie im natürlichen Moore erreicht, also jedenfalls die Bestimmung des Volumgewichtes und infolgedessen der in einem bestimmten Bodenvolumen vorhandenen Nährstoffmengen eher etwas zu niedrig als zu hoch ausfällt, — die vorzuschlagenden Kulturmaßnahmen werden hierdurch nicht beeinflußt — und daß vor allem das Verfahren seit Jahren sich praktisch bewährt hat, zieht man andererseits in Erwägung, daß es sehr schwer ist, das Verfahren durch ein anderes zu ersetzen, das ebenso einfach ist, ohne an die Einsicht und Geschicklichkeit der Einsender von Moorproben bei der Probenahme besondere Ansprüche zu stellen, so wird man sich vorläufig wenigstens mit ihm begnügen können.

Die Bestimmung des Volumgewichtes ist natürlich frei von allen den Fehlern, die durch die Veränderungen im Wassergehalt und in der Lagerung der Moorsubstanz bei der Probenahme, dem Versand u. dergl. verursacht werden, wenn mit Hilfe der Blechform die Würfel an Ort und Stelle selbst ausgehoben werden. Es ist das aus naheliegenden Gründen allerdings nur selten ausführbar. Am zweckmäßigsten läßt man sich hierfür eine Anzahl vollkommen gleich großer Blechwürfel von den oben angegebenen Maßen mit gut schließendem, übergreifendem Deckel herstellen. Bei Bestimmungen des Volumgewichtes in der oberen Schicht, der Ackerkrume, wird die Bodennarbe, falls sie vorhanden ist, flach abgeschält; handelt es sich um die tieferen Schichten, so werden die oberen bis zur entsprechenden Tiefe sorgfältig abgetragen, dann ein Würfel eingedrückt, ausgehoben, die überstehenden Teile mit einem scharfen Messer abgeschnitten und geglättet, der Würfel mit dem zugehörigen Deckel verschlossen und die Fugen zur Verhinderung der Wasserverdunstung mit gummierten Papierstreifen verklebt.[1]) Auf die beschriebene Art werden an verschiedenen Stellen der Moorfläche, nötigenfalls auch in verschiedenen Schichten Würfel ausgestochen und dadurch die Sicherheit der Volumgewichtsbestimmung vergrößert, aus einer gleichmäßig über die Fläche verteilten Anzahl von Probelöchern zudem noch ein Durchschnittsmuster des Moorbodens gewonnen. Für die Bestimmung des Volumens der festen Moorteile, des spezifischen Gewichtes des Moorbodens und im Anschluß daran der Porosität des Moorbodens dient ein besonders eingerichtetes Volumenometer.[2])

Es hält sehr schwer, aus stark sandigen Mooren eine richtige Durchschnittsprobe für die Untersuchung zu gewinnen, da nach dem Trocknen Sand und Moor sich leicht entmischen. Beide werden daher zweckmäßig voneinander getrennt.

[1]) Die Würfelform hat am Boden ein kleines Loch, um beim Einpressen der Moorprobe ein Entweichen der Luft aus der Form zu gestatten.

[2]) Br. Tacke, Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, 39.

Dieses wird an der Moor-Versuchs-Station in der Art ausgeführt, daß die Moorprobe in hohen Zylindern mit nicht zu wenig Wasser vollkommen zerkleinert und aufgerührt wird. Der Sand setzt sich ziemlich schnell in dichter Schicht ab, während das leichte Moor ziemlich langsam niedersinkt und nur eine lockere Schicht bildet. Etwa in letzterer noch vorhandener Sand fällt bei schwachen Rüttelbewegungen, die man mit Hilfe eines Stabes in der Moorschicht hervorbringt, bald zu Boden. Die Flüssigkeit mit der Moorsubstanz wird dann vorsichtig abgegossen und das Verfahren so oft wiederholt, bis der Sand vollkommen frei von erkennbarer organischer Substanz erscheint. Die Flüssigkeit mit dem Moore wird in einer großen Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Sand ebenfalls getrocknet und beide getrennt untersucht.

III. Chemische Untersuchung.

Es sollen hier unter Hinweis auf die chemische Untersuchung der mineralischen Bodenarten nur die Abweichungen von dem allgemein gebräuchlichen Verfahren Besprechung finden, die durch den Reichtum der Moorböden an organischer Substanz nötig werden.

1. Die Trockensubstanzbestimmung. Eine völlig genaue Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes im Torf ist kaum möglich, da die organische Masse das Wasser in verschiedenem Zustande des Gebundenseins enthält und mit wie ohne Anwendung von Wärme beim Austrocknen bereits einen teilweisen Zerfall bestimmter organischer Bestandteile unter Abgabe von Wasser erleidet, ehe noch das sog. hygroskopische Wasser entfernt ist. Jedoch liefern das Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, das Trocknen im Luft- und Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur unter teilweiser Evakuierung des Trockenraumes oder das Trocknen bei höherer Temperatur und Erkaltenlassen der Substanz im Exsikkator in luftdicht verschließbaren Gefäßen, die vor dem Wägen auf einen Augenblick zum Ausgleich der Spannungsunterschiede gelüftet werden, im allgemeinen untereinander übereinstimmende und genügend genaue Ergebnisse.[1]) Handelt es sich lediglich darum, einen Moorboden auf seinen Vorrat an Pflanzennährstoffen zum Zwecke der Empfehlung von Kultivierungsmaßnahmen zu untersuchen, so wird man sich meist mit einer zwar etwas weniger genauen, aber einfacher und schneller auszuführenden Wasserbestimmung begnügen dürfen. Hierbei werden zweckmäßig nicht zu geringe Mengen (5—10 g) angewendet.

2. Veraschung. Für die Untersuchung auf mineralische Bestandteile wird der Moorboden gewöhnlich verascht. Die Untersuchungen, die darüber Auskunft liefern sollen, in welcher Verbindungsform die Moorbestandteile im ursprünglichen Moor enthalten sind, haben zwar bemerkenswerte Ergebnisse geliefert, sind jedoch analytisch noch nicht verwertbar. Dieselben können natürlich nur an der unveränderten Moorsubstanz angestellt werden.[2])

Die Veraschung wird am besten in einer möglichst flachen geräumigen Platinschale ausgeführt, das Glühen durch einen Bunsenbrenner mit Sternaufsatz (Flammen-

[1]) Man vergl. K. Virchow, Landw. Jahrbücher 1880, **9**, 1022; Br. Tacke, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1756; H. Tryller, Landw. Versuchs-Stationen 1897, **49**, 145; H. Puchner, ebenda 1901, **55**, 309; A. Mitscherlich, Landw. Jahrbücher 1902, **31**, 577 und A. Arntz, Landw. Versuchs-Stationen 1904, **59**, 411.

[2]) Vergl. C. L. Wiklund, Landw. Jahrbücher 1891, **20**, 909; M. Schmoeger, Ber. d. D. chem. Ges. 1893, **26**, 386; Br. Tacke, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1756.

verbreiter) bewerkstelligt. Die Hitze soll dunkle Rotglut nicht überschreiten. Gegen das Ende der Veraschung muß häufig mit einem Platindraht oder Spatel umgerührt werden, weil die Kohleschicht auf der Oberfläche der Asche sonst schwer verbrennt.

Die Moorasche ist äußerst hygroskopisch und daher möglichst schnell mit einer Platte bedeckt zu wägen. Die Exsikkatoren müssen dicht schließen und das Trockenmittel muß häufig erneuert werden; bei einem schon längere Zeit benutzten Exsikkator zieht Moorasche wie trockne Moorsubstanz Wasser an.

Betreffs der bei Bestimmung gewisser leicht sich verflüchtigenden Bestandteile, wie Chlor, Kalium, zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln bei Herstellung der Asche gelten die für Untersuchung von Pflanzen (vergl. „Pflanzenasche") gültigen Regeln.

Die mehr oder weniger stark mit Sand, Ton oder Kalk vermischten Moorböden werden in derselben Weise behandelt:

Soll die Untersuchung eines Moorbodens lediglich die nötigen Anhaltspunkte für die Beurteilung seiner Kulturfähigkeit liefern, so wird nach dem an der Moor-Versuchs-Station üblichen Verfahren die Asche gewogen, mit konzentrierter Salzsäure von 1,135 spezifischem Gewicht unter Zusatz von wenig Salpetersäure gekocht, zur Trockne verdampft, der Rückstand nach dem Überführen der Kieselsäure in die unlösliche Form mit Salzsäure aufgenommen, filtriert und das Unlösliche, sowie im Filtrate Kalk und Phosphorsäure bestimmt.

In der lufttrocknen Substanz wird der Stickstoff und behufs Umrechnung des Untersuchungsergebnisses auf Trockensubstanz die Feuchtigkeit ermittelt.

Von einer Bestimmung des Kalis wird seitens der Moor-Versuchs-Station meistens abgesehen, da seine Menge in der überwiegenden Anzahl der Moore so gering ist, daß sie bei der Düngung unberücksichtigt bleiben kann. In besonderen Fällen, z. B. wenn das Moor auf kalireichem Untergrund aufgewachsen oder mit Ton durchsetzt ist, oder wenn ein solcher Untergrund selbst zur Bedeckung bei Deckkulturen verwendet werden soll, wird eine Bestimmung des Kalis ausgeführt.

Die vollständige Untersuchung der Moorbodenasche weicht nicht von den bei Mineralböden bezw. Pflanzenaschen gebräuchlichen Verfahren ab.

3. Bestimmung einzelner Bestandteile. Bezüglich der Bestimmung einzelner Bestandteile des Moorbodens sei noch folgendes bemerkt:

a) Stickstoff. Der Stickstoffgehalt des Moorbodens wird nach dem von Wilfarth u. a. abgeänderten Kjeldahlschen Verfahren durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von metallischem Quecksilber usw. bestimmt. Bei sandfreien Moorböden pflegen 2 g der lufttrocknen Masse für die Bestimmung auszureichen, bei sandhaltigen (anmoorigen) Moorböden wird entsprechend mehr (5—10 g) nötig sein. Das Überschäumen im Anfang wird durch vorsichtiges Erhitzen und Zusatz eines Körnchens (stickstofffreien) Paraffins verhindert (vergl. auch S. 37).

b) Schwefel und Phosphor. Die Bestimmung des in Form von Sulfiden vorhandenen Schwefels nach dem von M. Fleischer angegebenen Verfahren ist weiter unten S. 96 u. ff. behandelt.

Für den Gesamtschwefel und Gesamtphosphor im Moorboden sind die bekannten Verfahren anzuwenden (siehe Untersuchung der Pflanzenasche); bei kalkarmen Mooren ist vor dem Veraschen, besonders für die Bestimmung des Schwefels, der Zusatz basischer Stoffe (z. B. Soda) erforderlich.[1])

[1]) Vergl. G. Gundlach, Journal f. Landwirtschaft 1892, **40**, 223 und G. Schmoeger, Landw. Jahrbücher 1896, **25**, 1047.

c) Pflanzenschädliche Stoffe. Das Auffinden und die quantitative Bestimmung derartiger Stoffe im Moore selbst ist bisweilen mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Das Verfahren wird in einem besonderen Abschnitt über die Untersuchung der Untergrundsande weiter unten erörtert werden.

d) Bestimmung der Absorption wichtiger Pflanzennährstoffe durch den Moorboden. Das Verfahren ist im wesentlichen demjenigen bei mineralischen Bodenarten gleich.[1]) Besonders zu beachten ist nur folgendes: Wegen der großen wasserhaltenden Kraft des Moorbodens darf man nicht mit zu kleinen Mengen der Nährstofflösungen arbeiten, um nach Beendigung der Absorption eine für die Untersuchung genügende Menge von Flüssigkeit zu erhalten.

Bei der Berechnung der Ergebnisse ist es unerläßlich, den Wassergehalt der verwendeten Moorproben zu berücksichtigen, widrigenfalls man zu durchaus falschen Schlüssen gelangt.

Im übrigen sei auf den betreffenden Abschnitt bei der Untersuchung der Mineralböden S. 46 verwiesen.

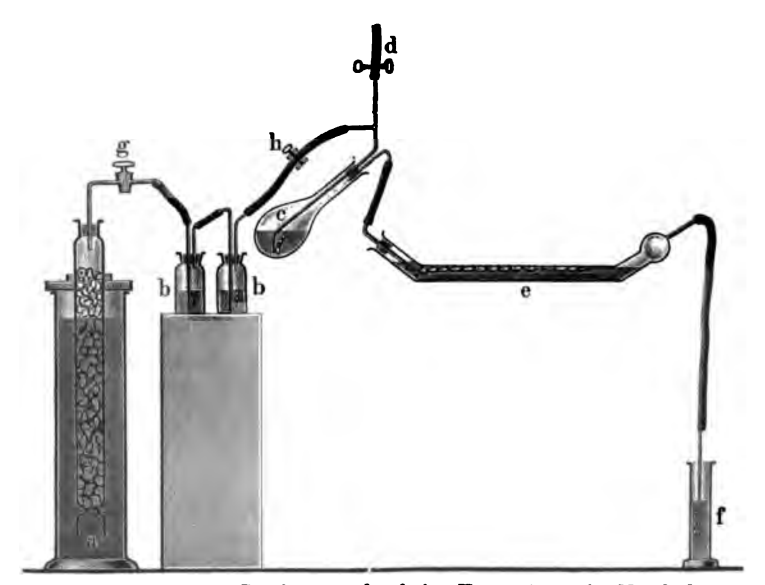


Fig. 16. Apparat zur Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden.

e) Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden. Für die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden hat Br. Tacke[2]) folgendes Verfahren angegeben:

Das Zersetzungsgefäß c wird mit dem auf das feinste zerkleinerten frischen Moorboden, dessen Azidität ermittelt werden soll, beschickt und durch das in die Flüssigkeit tauchende Rohr Wasserstoff eingeleitet, der in einem Apparat a von

---

[1]) A. König, Über das Absorptionsvermögen humoser Medien; Landw. Jahrbücher 1882, **11**, 1; Landw. Versuchs-Stationen 1881, **26**, 400. Der Einfluß des Wassergehaltes lufttrocken verwandter Böden auf die Berechnung des Resultates bei Absorptionsversuchen, Journ. f. Landwirtschaft 1882, **30**, 337.

[2]) Chem.-Ztg. 1897, **21**, 174.

bekannter Form entwickelt und in den Waschflaschen b mit Säuren und Alkali gewaschen wird. Der aus c austretende Gasstrom geht durch eine v. Pettenkofersche Absorptionsröhre e und tritt in dem Gefäß f unter Waser aus.

Der Gang des Stromes wird durch die Schraubenklemme h geregelt; die feinere Regelung läßt sich sehr leicht durch höheres oder tieferes Eintauchen des Rohres im Gefäß f erreichen, wodurch eine Verschiebung des Widerstandes für den austretenden Gasstrom in sehr engen Grenzen möglich ist. Der Ansatz mit dem Quetschhahn d dient dazu, die Aufschlämmung von kohlensaurem Calcium zu dem Inhalt im Zersetzungsgefäß c treten zu lassen. Nach Einfüllung des Moorbodens und von 100—200 ccm Wasser in c wird zunächst durch den ganzen Apparat 1 Stunde lang Wasserstoff geleitet, um den Sauerstoff und die im Apparat vorhandene Kohlensäure zu entfernen. Zum Aufschlämmen der Stoffe wird ausgekochtes Wasser benutzt, desgleichen zur Herstellung der Lösung verdünnter Säure im Wasserstoffentwickelungsapparat a. Ist aller Sauerstoff und alle Kohlensäure durch Wasserstoff im Apparat verdrängt, so wird bei ununterbrochenem Gasstrom durch Lüftung des Stopfens in das Absorptionsrohr e die Absorptionsflüssigkeit (100 ccm $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Natronlauge) eingefüllt, sodann durch d ein Überschuß von aufgeschlämmtem kohlensaurem Calcium und unter zeitweiligem Umschütteln des Inhaltes im Gefäß c mindestens weitere 3 Stunden Wasserstoff in langsamem Strom durchgeleitet, darauf der Inhalt des Absorptionsrohres e unter möglichster Verhütung des Zudringens von Kohlensäure aus der Luft entleert und die Veränderung der Azidität nach dem Verfahren von Cl. Winkler[1]) (Zusatz von reinstem Chlorbaryum und Titrieren mit $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Salzsäure, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator) bestimmt, indem man die Lösung samt Niederschlag direkt[2]) titriert.

Der Gehalt der verwendeten Lauge an freiem Alkali wird vorher in derselben Weise (unter Einhaltung derselben Verdünnungen) durch Titration mit Salzsäure nach Zusatz von Chlorbaryum unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator festgestellt. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen ergibt die Menge Kohlensäure, die aus dem Calciumkarbonat durch Einwirkung der freien Humussäure des Moorbodens entwickelt worden ist, und in dieser ein Maß für den Säuregrad des Bodens. Wichtig ist es, daß bei der Titration am Schlusse der Zusatz der Säure langsam erfolgt.

Durch die Ermittelung des Säuregrades (Gehaltes an freier Säure, Humussäure) lassen sich nach Br. Tacke eine Reihe Fragen, wie über das Kalkbedürfnis, die Wirkung der Rohphosphate usw. auf verschiedenen Moorböden beantworten.

IV. Berechnung der Untersuchung und ihre Verwertung zur Beurteilung der Güte eines Moorbodens.

Die Untersuchungsergebnisse werden am besten auf Prozente der vollkommen trocken gedachten Moorsubstanz berechnet und dann auf Grund der Volumgewichtsbestimmung ermittelt, wie viel von den betreffenden Pflanzennährstoffen in einem bestimmten Bodenvolumen, z. B. auf einer Fläche von 1 ha, in der Oberflächenschicht von 0—20 cm oder in einer gleich

---

[1]) Vergl. Cl. Winkler, Maßanalyse, und Fr. Boeckmann, Untersuchungsmethoden 1893, 1, 411.

[2]) Vergl. F. W. Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1896, 13, 127, und G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 41.

mächtigen Schicht der tieferen Lagen vorhanden ist. Durch den Vergleich mit Moorböden von anerkannter Fruchtbarkeit wird dann ein gewisses Wertmaß für die gerade vorliegenden Moorflächen und Anhaltspunkte für Kultivierungsvorschläge gewonnen.

Die Untersuchungen der Moor-Versuchs-Station haben, wie schon oben S. 85 erwähnt wurde, gezeigt, daß der Kalkgehalt der verschiedenen Moorbodenarten ein kennzeichnendes Unterscheidungsmerkmal bietet.

Es lassen sich hiernach die Moore in zwei Hauptgruppen trennen, erstens in solche mit weniger als 0,5 %, zweitens in solche mit mehr als 2,5 % Kalk, auf trockne Moorsubstanz, frei gedacht von zufälligen Bestandteilen, berechnet. Zu der ersten, der Gruppe der kalkarmen Moore, zählen unter anderen die sog. Hochmoore oder Moostorf-Heide-Moore, zu der Gruppe der kalkreichen Moore die allgemein als Grünlands- oder Niederungsmoore bezeichneten. Die zwischen den ausgesprochenen Hochmooren und Grünlandsmooren stehenden Moorbildungen, zu denen eine große Anzahl der süddeutschen Moore, die Mehrzahl der Gebirgsmoore, ebenso z. B. die Moore der schwedischen Provinz Smaland gehören, weisen in der Regel nicht nur einen höheren Kalk- und Stickstoffgehalt, sondern auch einen weit besseren Zersetzungszustand auf, als die Moostorf-Heide-Moore.

Für diese verschiedenen Moorarten ist die Art der landwirtschaftlichen Nutzbarmachung eine durchaus verschiedene. Die Untersuchung läßt zunächst mit Sicherheit erkennen, welche Moorbodenart vorliegt.

Folgende Zusammenstellung aus einer großen Anzahl von Untersuchungen berechneter Durchschnittszahlen, welche einem Aufsatz von M. Fleischer[1]) entnommen sind, gibt über die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Moorbodenarten Aufschluß.

In 100 Teilen Trockensubstanz sind enthalten:

Moostorf-Heide-Moore:	Stickstoff %	Kali %	Kalk %	Phosphorsäure %	1 cbm frisches Moor enthält Trockensubstanz
Oberfläche, sog. Heidehumus[2]) . .	1,2	0,05	0,35	0,10	120 kg.
Tiefere Schicht, Moostorf (jüngerer)	0,8	0,03	0,25	0,04	90 „
Graswüchsige Moore	2,5	0,10	4,00	0,25	250 „
In der Mitte stehende Moore .	2,0	0,10	1,00	0,20	180 „

Wie aber schon oben auseinandergesetzt wurde, geben die prozentigen Zahlen keine genügende Vorstellung von den Vorräten an Pflanzennährstoffen in den verschiedenen Moorböden; diese erhält man erst, wenn man mit Hilfe des Volumgewichts berechnet, wie viel z. B. in der obersten Schicht von 20 cm, welche zunächst für die Pflanze als Kulturschicht in Betracht kommt, an den betreffenden Nährstoffen auf 1 ha Fläche vorhanden ist. Es ergibt sich dann folgendes:

Auf 1 ha Fläche bis zu 20 cm Tiefe sind vorhanden:

	Stickstoff	Kali	Kalk	Phosphorsäure
Oberfläche, sog. Heidehumus . . .	2880 kg	100 kg	840 kg	240 kg.
Moostorf	1450 „	54 „	450 „	72 „
Graswüchsige Moore	12500 „	500 „	20200 „	1250 „
In der Mitte stehende Moore . .	7200 „	360 „	3600 „	720 „

Zum Vergleich mögen noch die folgenden Angaben dienen.

Zusammensetzung einiger typischen Bodenarten nach Untersuchungen der Moor-Versuchs-Station:[3])

[1]) M. Fleischer, Unsere Moore und ihre landwirtschaftliche Verwertung; Mentzel und von Lengerkes landw. Kalender 1888, II. T., 31.

[2]) Darunter wird die besser zersetzte Oberflächenschicht verstanden, die durch Verwitterung der organischen Substanz und durch die bodenbereichernde Wirkung des Heidewuchses auf die Oberfläche mit bestimmten Pflanzennährstoffen angereichert ist.

[3]) M. Fleischer, Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche 1889, 7, 205.

Boden.	100 kg trocknen Bodens enthalten:								
	Organische Stoffe	Stickstoff	Kali	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd u. Tonerde	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kohlensäure
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Humoser Heidesand. Sandheidefläche in der Arbeiterkolonie Loxstedt bei Bremerhaven	5,22	0,16	0,05	0,03	0,04	?	0,02	?	—
Cujavischer Boden (dunkel). Rittergut Lachmirowitz, Kr. Inowrazlaw	2,39	0,16	0,24	0,95	0,44	3,14	0,09	0,07	0,43
Weser-Marschboden. Aus der Nähe von Bremerhaven . . .	8,54	0,26	0,70	5,72	1,63	9,20	0,20	0,17	4,63
Niederungsmoor aus dem Drömling (unkultiviert). Rittergut Cunrau (obere Schicht), Torfstich	82,56	3,23	0,05	5,96	0,19	3,31	0,25	1,51	—
Hochmoorboden durch Brennkultur ausgenutzt (unkultiviert). Hellweger Moor, Kr. Achim, Moorkolonie Hintzendorf	91,47	1,06	0,06	0,27	0,19	0,79	0,09	0,22	—
Hochmoorboden in alter Kultur (ohne Sand). Hellweger Moor, Kr. Achim, Moorkolonie Giersdorf	83,98	1,38	0,07	0,59	0,35	0,91	0,16	0,30	—
Ausgetorfter Hochmoorboden (unkultiviert). Lilienthaler Hochmoor, Kr. Osterholz, Moorkolonie Wörpedorf	99,63	0,99	0,07	0,24	0,28	0,23	0,05	0,27	—
Ausgetorfter Hochmoorboden (mit Sand kultiviert). Lilienthaler Hochmoor, Moorkolonie Wörpedorf	34,47	0,69	0,06	0,27	0,09	0,75	0,11	0,18	—

Aus einer anderen an demselben Orte gegebenen Zusammenstellung über die Mengen an wichtigen Pflanzennährstoffen in 1 cbm der natürlichen Böden ist die folgende Tabelle berechnet worden, welche angibt, wieviel Kilogramm Stickstoff, Kali, Kalk und Phosphorsäure in einer 20 cm mächtigen Oberflächenschicht von 1 ha Fläche vorhanden sind.

Bodenarten.	Stickstoff kg	Kali kg	Kalk kg	Phosphorsäure kg
Humoser Heidesand (Sandheidefläche in der Arbeiter-Kolonie Loxstedt bei Bremerhaven)	4000	1200	800	600
Cujavischer Boden (dunkel), Rittergut Lachmirowitz, Kreis Inowrazlaw	5000	7600	30000	2800
Weser-Marschboden aus der Nähe von Bremerhaven	4200	11200	92200	3200
Niederungsmoor aus dem Drömling (unkultiv.), Rittergut Cunrau (obere Schicht, Torfstich)	16200	200	29800	1200

Bodenarten.	Stickstoff kg	Kali kg	Kalk kg	Phosphorsäure kg
Hochmoorboden durch Brennkultur ausgenutzt (unkultiviert), Hellweger Moor, Kreis Achim, Moorkolonie Hintzendorf	3000	200	800	120
Hochmoorboden in alter Kultur (ohne Sand), Hellweger Moor, Kreis Achim, Moorkolonie Giersdorf	4400	200	800	600
Ausgetorfter Hochmoorboden (unkultiv.), Lilienthaler Hochmoor, Kreis Osterholz, Moorkolonie Wörpedorf	1800	200	400	200
Ausgetorfter Hochmoorboden (mit Sand kultiviert, alte Kultur), Lilienthaler Hochmoor Osterholz, Moorkolonie Wörpedorf	3400	400	2200	800

Mit Hilfe dieser Zahlen wird sich jeder Moorboden auf Grund der durch die Untersuchung und das Volumgewicht gewonnenen Werte seiner Zusammensetzung nach kennzeichnen und annähernd auf seinen landwirtschaftlichen Wert beurteilen lassen. Auf die einzelnen Arten der Meliorierung, welche bei den erwähnten Moorbodenarten eine durchaus verschiedene ist, kann hier nicht näher eingegangen werden; in bezug hierauf sei auf die schon mehrfach erwähnte Schrift von M. Fleischer, sowie die übrigen Veröffentlichungen der Moor-Versuchsstation verwiesen.

Wiederholt wurde schon betont, daß bei der Beurteilung der Güte eines Moorbodens nicht weniger, wie die chemische Zusammensetzung, der Zersetzungszustand Beachtung verlangt, da dieser die Kulturfähigkeit in hohem Grade beeinflußt. Derselbe pflegt bei kalkreichen Mooren weit günstiger zu sein als bei kalkarmen; in den erstgenannten Mooren gehen die chemischen Umsetzungen, namentlich die Bildung von Kohlensäure und Salpetersäure, wie die von der Moor-Versuchs-Station ausgeführten Untersuchungen zeigen, mit unvergleichlich viel größerer Energie vor sich, als in den letzteren Mooren.

Endlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß neben den chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften noch eine ganze Reihe landwirtschaftlicher und technischer Gesichtspunkte, namentlich die Lage, die Mächtigkeit, die Wasserverhältnisse, in Betracht zu ziehen sind, um ein abschließendes Urteil über die Kulturwürdigkeit von Moorflächen zu erlangen.

V. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens bei der Anlage von Deckkulturen nach Rimpaus System („Dammkultur").

Als Bedeckungsmaterial für den Moorboden dient der Mineralboden aus dem Untergrund oder aus der Umgebung des Moores. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich dabei um Sand- oder Kiesböden mit oder ohne einen Gehalt an kohlensaurem Kalk, nicht selten aber auch um kalkfreie oder kalkhaltige Tonböden oder um Wiesenmergel (sog. Wiesenkalk).

Das Urteil, ob dieser oder jener Boden ein geeignetes Bedeckungsmaterial abgibt, stützt sich im wesentlichen auf die Beobachtung der folgenden Eigenschaften:

Farbe,
Gehalt an tonigen Beimengungen,
„ „ kohlensaurem Kalk,
„ „ Feldspatteilchen,
„ „ organischen Stoffen,
„ „ Eisenoxyd- und Eisenoxydulverbindungen,
„ „ schädlichen Bestandteilen (Schwefeleisen und dessen Oxydationserzeugnissen, schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure),

außerdem auf die Ermittelung der Körnigkeit und des Gehaltes an kiesigen Beimengungen und deren Kennzeichnung bei Sandböden, der Zähigkeit und des Sandgehaltes bei Tonböden.

Um über die Körnigkeit eines Sandes Aufschluß zu erhalten, empfiehlt es sich, die etwa vorhandenen tonigen Teilchen durch Abschlämmen zu entfernen. Man verfährt dabei zweckmäßig in der Weise, daß man in einem zylindrischen, nicht zu niedrigen Gefäße eine Probe Sand mit Wasser stark aufrührt, den Sand sich absitzen läßt, den Ton, soweit er in dem Wasser aufgeschwemmt ist, mit dem Wasser abgießt. Durch Wiederholung des Verfahrens erhält man den Sand bald genügend tonfrei, um sich betreffs seiner Körnigkeit keinen Täuschungen auszusetzen. Benutzt man stets ziemlich gleich große Gefäße und gleiche Wassermengen, so lassen sich die einzelnen Sande sehr gut miteinander vergleichen, und man gewinnt bei einiger Übung durch dieses schnell auszuführende einfache Verfahren ein genügend sicheres Urteil, ob der Sandboden als grob-, mittel-, feinkörnig oder als fein- bis mittelkörnig oder mittel- bis feinkörnig usw. zu bezeichnen ist.

Ein Gehalt an Kies oder Steinen verdient wegen der vielleicht daraus sich ergebenden Schwierigkeiten bei der Bearbeitung und wegen des Einflusses auf die Kapillarität der mineralischen Decke Beachtung, ebenso die Gegenwart größerer Mengen organischer Stoffe wegen der hierdurch verursachten dunklen Färbung.

In der Regel beschränkt man sich auf eine qualitative Untersuchung. Wo quantitative Bestimmungen einzelner Bestandteile (kohlensaurer Kalk, Kali, Phosphorsäure) wünschenswert erscheinen, wird nach den üblichen Verfahren gearbeitet.

Bezüglich der Brauchbarkeit eines Bedeckungsmaterials läßt sich im übrigen keine allgemein gültige Regel geben, in jedem besonderen Falle kann nur aus einer Reihe von Erwägungen und Beobachtungen verschiedener Art das richtige Urteil gewonnen werden. Zum Teil ist z. B. die Verwendung davon abhängig, welche Kulturart beabsichtigt wird, wie die Entwässerungsverhältnisse sich gestalten, welche Früchte im besonderen gebaut werden. Allgemein gültig ist nur, daß die vorliegenden Erfahrungn nicht zugunsten des einen oder anderen Bedeckungsmaterials sprechen; sie lehren nur, daß für Moore von gewisser Beschaffenheit dieses oder jenes Bedeckungsmaterial besonders brauchbar ist, ohne die Verwendung eines anderen auszuschließen.

Die Untersuchung der Bedeckungsmaterialien auf pflanzenschädliche Stoffe erfordert eine eingehende Besprechung. Als solche sind bis jetzt Schwefeleisen und seine Oxydationserzeugnisse, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, gefunden worden. Sie können außer in den mineralischen Untergrundschichten auch in den tieferen Moorschichten vorkommen. Das Verfahren für den Nachweis derselben ist jedoch in beiden Fällen dasselbe. Äußere Merkmale für das Vorhandensein von Schwefeleisen gibt es nicht. Die Tiefe, in welcher es vorkommt, kann sehr verschieden sein; es wurde bei einem ganz flachen Moorstande von 25—30 cm, wie auch in größerer Tiefe von 75 cm und mehr gefunden. Besonders ist die Übergangsschicht zwischen Moor und Sand darauf zu untersuchen. Sehr erschwerend für die Auffindung ist der Umstand, daß es nesterweise vorkommt. Die Probenahme muß daher mit großer Vorsicht und an möglichst vielen Stellen des Untergrundes vorgenommen werden. Wegen der hieraus sich ergebenden Schwierigkeiten einer ganz sicheren Probenahme wird seitens der Moor-Versuchsstation von der Verwendung von Untergrundsanden stets abgeraten, in denen qualitativ irgend erhebliche Mengen von Schwefeleisen oder schwefelsaurem Eisenoxydul nachweisbar sind. Für die Ermittelung der pflanzen-

schädlichen Stoffe wurden an der Moor-Versuchs-Station die folgenden Verfahren ausgearbeitet:[1])

a) Qualitativer Nachweis.

α) Wasserlösliches Eisenoxydul. Die Moor- oder Sandprobe wird in einem Bechergläschen etwa mit dem doppelten Volumen Wasser übergossen, eine Messerspitze voll fein zerriebenen roten Blutlaugensalzes zugesetzt und nach dem Umrühren mit einem Glasstab 24 Stunden lang stehen gelassen. Ist bis dahin keine Blaufärbung eingetreten, so ist sicher kein Eisensulfat vorhanden. Bei Gegenwart desselben entstehen entweder an der Oberfläche der festen Masse oder an einzelnen häufig von außen sichtbaren Stellen, an Holzresten und dergl. blaue oder bläuliche Färbungen. Die bei Sandproben sehr deutliche Reaktion ist bei den dunkel gefärbten Moorproben schwieriger zu erkennen.[2])

Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen (kohlensaurem Calcium) wird, wenn aus Schwefeleisen durch Oxydation schwefelsaures Eisenoxydul entsteht, bald eine Umsetzung eintreten und, falls die Mengen der kohlensauren Salze ausreichen, alles Eisensulfat in Karbonat verwandelt und kein wasserlösliches Eisenoxydul nachzuweisen sein.

β) Schwefeleisen. Nach den vorliegenden Untersuchungen[3]) hat das in den Mooren vorkommende Schwefeleisen die Zusammensetzung FeS_2 und die Form des Wasserkieses, welcher sich bei Gegenwart von Wasser und Luft leicht in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure umsetzt. Daneben finden sich andere schwerer zersetzbare Schwefeleisenverbindungen, wenn auch seltener.

Der qualitative Nachweis des Schwefeleisens stützt sich darauf, daß es bei heftigem Glühen unter Luftzutritt allen Schwefel in Form von Schwefliger Säure bezw. Schwefelsäure abgibt, und daß selbst sehr geringe Mengen Schwefliger Säure sich durch den Geruch mit Sicherheit erkennen lassen.

Die fragliche Probe wird in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel auf einem Gebläse zum Glühen erhitzt, dann schnell in eine eiserne Pfanne ausgeschüttet und zur Nase geführt. Kleine Mengen Schwefliger Säure werden an dem scharfen stechenden Geruch sofort erkannt. Sind in der Probe kohlensaure oder humussaure Salze vorhanden, so wird ein Teil der entstandenen Säure von den Basen dieser Salze zurückgehalten werden. Aber unter Umständen tritt selbst bei einem großen Überschuß von kohlensaurem Kalk, wie z. B. in schwefelkieshaltigen Mergeln, beim Glühen eine starke Entwicklung von Schwefliger Säure auf, vielleicht weil die Mischung von kohlensaurem Kalk und Schwefeleisen nicht innig genug ist, um alle Schweflige Säure festzuhalten. Wässerige Auszüge geben dann keine Reaktion auf Eisenoxydul. Ein derartiges kalkreiches Deckmaterial kann ohne Bedenken verwendet werden, da in dem vorhandenen kohlensauren Kalk zugleich ein Mittel, die etwa aus Schwefelkies entstehende Schwefelsäure unschädlich zu machen, geboten ist. Es empfiehlt sich daher, neben der Prüfung auf wasserlösliches Eisenoxydul und Schwefeleisen stets die auf Kohlensäure vorzunehmen.

---

[1]) M. Fleischer, Landw. Jahrbücher 1886, **15**, 50.

[2]) Betreffs des Auftretens der Reaktion bei Gegenwart von Eisenphosphat vergl. Br. Tacke, Mitteilung des Vereins zur Förderung der Moorkultur 1892, **10**, 46.

[3]) M. Märcker, Zeitschr. des landw. Vereins der Provinz Sachsen 1874, No. 2 und 3, S. 64 ff.
W. Th. Osswald, Landw. Jahrbücher 1877, **6**, 391 ff.
K. Virchow, Ebenda 1880, **9**, 1034.
M. Fleischer, Ebenda 1886, **15**, 50 ff.

b) Quantitative Bestimmung der pflanzenschädlichen Stoffe.

Um die Zersetzungserzeugnisse des Schwefeleisens, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, der Menge nach zu bestimmen, werden die Proben mit Wasser ausgezogen und die in den wässerigen Auszügen gelösten Bestandteile ermittelt. Es sind darin stets vorhanden: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor, bisweilen geringe Mengen Kieselsäure und Eisenoxydul, in den wässerigen Auszügen aus Moor zudem noch gelöste organische Stoffe. Aus den mit schädlichen und unschädlichen Sanden seitens der Moor-Versuchs-Station angestellten vergleichenden Untersuchungen geht hervor, daß man zu durchaus sicheren Ergebnissen gelangt, wenn man das Chlor als an Natrium bezw. Kalium, den Rest der Alkalien, Kalk und Magnesia, an Schwefelsäure gebunden berechnet; die übrig bleibende Schwefelsäure ist dann an Eisenoxydul gebunden oder in freiem Zustand zugegen. Die in den Wasserauszügen aus unschädlichen Sanden vorhandenen Basen reichen aus, um die vorhandene Säure zu neutralisieren; in den aus schädlichen Sanden waren nach Bindung der Alkalien und alkalischen Erden noch mehr oder weniger beträchtliche Mengen Schwefelsäure an Eisenoxydul gebunden oder in freiem Zustand vorhanden. Wenngleich bei den Auszügen aus Moorproben wegen der in der Lösung vorhandenen humussauren Salze die Menge der nach dem angegebenen Verfahren gefundenen freien oder an Eisenoxydul gebundenen Schwefelsäure zu niedrig gefunden wird, weil die Basen der humussauren Salze als an Schwefelsäure gebunden berechnet werden, so dürfte dadurch kaum dem praktischen Wert des Verfahrens Abbruch geschehen, da anzunehmen ist, daß die humussauren Alkalien oder Erdalkalien sich mit dem schwefelsauren Eisenoxydul im Boden bald zu humussaurem Eisenoxydul und Sulfaten der Alkalien, des Kalkes, der Magnesia umsetzen und dadurch die nach obiger Berechnung nicht gefundene Menge freier oder an Eisenoxydul gebundener Schwefelsäure ganz oder größtenteils unschädlich wird. Der Fehler fällt beim Vorhandensein größerer Mengen schädlich wirkender Schwefelsäure übrigens kaum ins Gewicht.

Quantitative Bestimmung des Schwefeleisens. Dieselbe wird nach dem S. 40 u. f. beschriebenen Verfahren von M. Fleischer ausgeführt. Es empfiehlt sich, beim Glühen von Moorboden im Glasrohr die Luft durch reinen Sauerstoff zu ersetzen, um eine vollkommene Verbrennung zu erzielen; anderenfalls kann mangels Sauerstoffs ein Teil des Schwefels unzersetzt bleiben.

Schließlich kann man, um sich von der Unschädlichkeit eines Bedeckungsmaterials zu überzeugen, einen Keimversuch in demselben anstellen. Pflanzenschädliche Stoffe machen sich bald durch das Absterben der jungen Pflänzchen in kennzeichnender Weise bemerkbar.

Durch entsprechende Mengen von gebranntem oder kohlensaurem Kalk gelingt es, die aus Schwefeleisen herstammenden pflanzenschädlichen Stoffe unwirksam zu machen.

Untersuchung von Gesteinen und deren Verwitterungs-Erzeugnissen.

Für die Untersuchung der Gesteinsarten und deren Verwitterungserzeugnisse lassen sich kaum allgemein anzuwendende Verfahren angeben. Dieselben richten sich einerseits nach der Art des Gesteins, andererseits nach dem Zweck der Untersuchung. Soll durch die Untersuchung nur der landwirtschaftliche Nutzungswert der Gesteine und deren Verwitterungserzeugnisse ermittelt werden, so verfährt man im

allgemeinen wie bei der Untersuchung der mineralischen Bodenarten. Handelt es sich um eine einfache Bausch-Untersuchung, durch welche die einzelnen Bestandteile des Gesteins bestimmt werden sollen, so verfährt man wie folgt:

1. Aufschließung mit kohlensaurem Kalium-Natrium. Ein Teil des sehr fein zerriebenen Minerals (1—3 g) wird mit der 4-fachen Menge von kohlensaurem Kalium-Natrium — Gemisch von 13 Teilen wasserfreiem, kohlensaurem Kalium und 10 Teilen wasserfreiem, kohlensaurem Natrium — in einem geräumigen Platintiegel mittels eines Platinspatels innig vermengt, anfänglich gelinde, dann im Gebläse so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fließt und keine Blasen mehr wirft. Die erkaltete Schmelze (nötigenfalls mit Tiegel)[1]) wird in einem Becherglase mit der 10—15-fachen Menge Wasser unter Erwärmen aufgeweicht, dann unter Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase mit Salzsäure (nötigenfalls unter Zusatz von etwas Salpetersäure) im Überschuß versetzt, so lange damit stehen gelassen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, dann in eine Porzellanschale gespült, in dieser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure noch einige Zeit im Luftbade erwärmt. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die abgeschiedene Kieselsäure filtriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das salzsaure Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen die Basen: Eisenoxyd, Tonerde, Mangan, Kalk, Magnesia usw. nach den S. 24 u. ff. unter „Boden" angegebenen Verfahren bestimmt. Die Alkalien können selbstverständlich in dieser Lösung nicht bestimmt werden, für deren Bestimmung bedarf es der

2. Aufschließung mit Flußsäure. Je nach dem Gehalt an Alkali-Silikaten werden 1 bis 10 g des äußerst fein zerriebenen Gesteins mit Flußsäure aufgeschlossen und weiter behandelt, wie unter „Boden" S. 34 u. ff. beschrieben ist.

3. Aufschließung mit kohlensaurem Baryum oder Baryumhydroxyd, Salzsäure usw. Wenn man die doppelte Aufschließung, einerseits mit kohlensaurem Kalium-Natrium, andererseits mit Flußsäure umgehen will, so pflegt man auch mit kohlensaurem Baryum oder Baryumhydroxyd aufzuschließen, weil sich die so erhaltene Schmelze sowohl zur Bestimmung der Kieselsäure, als sämtlicher Basen verwenden läßt. Jedoch bedarf es zur Aufschließung mit letzteren einer sehr hohen Temperatur, welche nur mit einem guten Gasgebläse, einem Sefströmschen Ofen usw. erreicht werden kann.

Das sehr fein zerriebene und bei etwa 200° getrocknete Gestein wird mit der 5-fachen Menge von kohlensaurem Baryum in einem geräumigen Platintiegel oder der 4-fachen Menge Baryumhydroxyd in einem Silbertiegel innig vermengt und bis zum ruhigen Schmelzen der Masse erhitzt. Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt wie unter No. 1; das salzsaure, von der Kieselsäure befreite Filtrat dagegen wird unter Vermeidung eines größeren Überschusses nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom ausgefällten Baryumsulfat abfiltriert, das Filtrat hiervon einschließlich Waschwasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen die Basen nach den unter „Boden" S. 24 u. ff. angegebenen Verfahren bestimmt.

Aus der so gefundenen Zusammensetzung des ganzen Gesteins lassen sich oftmals annähernd die prozentigen Verhältnisse der einzelnen Mineralien (Gehalt an Quarz,

[1]) Wenn man den noch fast glühenden Tiegel auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte stellt, gelingt es in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen; man braucht in diesem Falle die anhängenden Teilchen nur mit warmem Wasser aufzuweichen und in die Schale zu spülen.

Feldspat, Glimmer, Augit, Hornblende usw.) berechnen, wie dieses unter „Boden“ S. 34 beschrieben ist. Hierbei empfiehlt es sich, wenn ein Gemisch verschiedener Mineralien vorliegt, diese mechanisch nach S. 21 u. f. zu trennen und als solche zu bestimmen.

Bei der Untersuchung der Gesteine ist außer der vorstehenden Bausch-Untersuchung noch folgendes zu beachten:

Manche Silikate, wie die wasserhaltigen Zeolithe, werden schon durch heiße konzentrierte Salzsäure zersetzt; letztere kann daher mit gutem Erfolg bei der Untersuchung von zeolithartigen, kristallinischen Gesteinen, wie z. B. von Basalt, Phenolith, vulkanischen Laven usw., verwendet werden. Andere Silikate, wie Magnesiaglimmer, werden von heißer konzentrierter Salzsäure nur wenig, dagegen mehr oder weniger stark von heißer konzentrierter Schwefelsäure angegriffen; z. B. gibt mancher noch unverwitterte glimmerreiche Sandstein an kochende konzentrierte Salzsäure kaum eine Spur von Magnesia ab, während beim Erhitzen des Gesteinspulvers (oder des Rückstandes von der Behandlung mit heißer Salzsäure) mit konzentrierter Schwefelsäure eine merkliche Menge Magnesia in Lösung geht. In diesem Falle kann man aus der gefundenen Magnesia durch Multiplikation mit 3,355 annähernd die Menge des vorhandenen Magnesiaglimmers berechnen.

4. Aufschließung mit Borsäure (vergl. S. 35).

5. Bestimmung des Quarzgehaltes. Nach A. Müller[1]) hat man in der Behandlung mit Phosphorsäurelösung bei bestimmter Temperatur ein geeignetes Mittel, direkt den Quarzgehalt der Ackererden und gemischten Gesteine quantitativ zu bestimmen, indem hierbei alle Silikate unter gallertartiger Abscheidung der Kieselsäure zersetzt werden, der Quarzsand aber keine Veränderung erleidet, wenn die Behandlung nicht eine zu lange und die Temperatur nicht eine zu hohe ist.

Man bedient sich am besten einer sirupartigen Phosphorsäure, welche durch Abdampfen auf 33—37 % aus offizineller Säure von 1,13—1,18 spezifischem Gewicht dargestellt wird. Säure, welche über diesen Gehalt eingedampft ist, hat das Unangenehme an sich, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch erstarrt und also vor der Anwendung erwärmt werden muß.

Das aufzuschließende Gestein muß fein gepulvert werden, braucht jedoch nicht geschlämmt zu sein. Je nach dem Gehalt an Silikaten bedarf es einer verschieden großen Menge Phosphorsäurehydrat, für 0,5—1 g des Materials wenigstens 15—20 g; sonst verdickt sich die Masse zu sehr durch die abgeschiedene kleisterartige Kieselsäure. Man erhitzt die Masse in einem Platinschälchen in einem geeigneten Apparate (Luftbad usw.) bis auf 190—200° und behandelt bei dieser Temperatur unter fleißigem Umrühren mit einem Platinspatel 5—6 Stunden lang. Hierauf wird die erkaltete Schmelze allmählich und unter wiederholter Sedimentation und Dekantierung mit Wasser und einprozentiger Natronlauge ausgekocht, der Bodensatz auf einem Filter gesammelt und der Quarz mit Säure, Alkali, Säure und Wasser rein gewaschen.

Bei eisen- und tonreichen Gesteinen ist es gut, der ersten Natronlauge etwas Seignettesalz zuzusetzen. Das Trübfiltrieren verhindert man durch Auswaschen der kieselsäurehaltigen Natronlauge mit reiner Sodalösung, der Säurelösung mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon. Der Quarzrückstand nimmt bei einer wiederholten mehrstündigen Behandlung mit Phosphorsäure nur sehr unbedeutend an Gewicht ab. Derselbe wird mittels des Mikroskopes und durch Verflüchtigung mittels Flußsäure auf Reinheit geprüft. Man kann auch natürliche Bodenarten nach

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 98, 14.

diesem Verfahren auf ihren Gehalt an Quarzsand untersuchen, nur ist es in diesem Falle notwendig, erst die organische Substanz (Humus) zu entfernen und eine noch etwas größere Menge von Phosphorsäure anzuwenden.

6. Bestimmung der kohlensauren Verbindungen. Sind dem Gestein kohlensaure Salze beigemengt, so lassen sich diese durch Behandeln mit Essigsäure, unter Umständen auch mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure entfernen, ohne daß die sonstigen Gemengteile eine Veränderung erleiden. Die Menge der kohlensauren Salze erfährt man durch eine Bestimmung der in der sauren Lösung vorhandenen Basen (durchweg Kalk, Magnesia, Eisenoxydul usw.), wobei der unter „Boden" S. 24 u. ff. beschriebene Gang innegehalten werden kann.

7. Bestimmung der Schwefelverbindungen. Bei Gegenwart von Schwefelmetallen bestimmt man die Menge des Schwefels entweder durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Substanz mit 6 Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat und 4 Teilen reinem Salpeter oder auf nassem Wege durch Vermengen der fein gepulverten Substanz mit chlorsaurem Kalium und Zusatz von konzentrierter Salzsäure in kleinen Mengen. Vergl. unter „Boden" S. 39.

8. Bestimmung des Eisenoxyduls. Zur Bestimmung des Eisenoxyduls genügt in den meisten Fällen eine Aufschließung des fein gepulverten Gesteins mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren; bei sehr schwer zersetzbaren Silikaten erhitzt man die sehr fein gepulverte Substanz mit reiner Flußsäure und mäßig verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren von böhmischem Kaliglas. Die erhaltene schwefelsaure Lösung wird nach S. 24 mit Kaliumpermanganat titriert. Um bei dem letzten Aufschließungsverfahren recht genaue Ergebnisse zu erhalten, werden in einer zweiten Probe gleiche Mengen Flußsäure und Schwefelsäure für sich allein in einer gleichen Glasröhre genau so behandelt, die zur Rotfärbung dieser Flüssigkeit erforderliche Menge Kaliumpermanganat ermittelt und von der ersten für das aufgeschlossene Gestein gefundenen Menge abgezogen.

Vergl. auch die Eisenoxydul-Bestimmung im „Boden" S. 41.

9. Bestimmung der Verwitterbarkeit. Die größere oder geringere Verwitterbarkeit der Gesteine ergibt sich zum Teil schon aus dem Gehalt an Schwefelverbindungen, an Eisenoxydul und kohlensauren Salzen. Denn je größer der Gehalt an diesen, um so größer ist im allgemeinen, sei es durch Oxydation des Schwefels und Eisenoxyduls, sei es durch Auswaschen der eingesprengten kohlensauren Salze durch kohlensäurehaltiges Regen- bezw. Bodenwasser, die Verwitterbarkeit der Gesteine.

Manche Gesteine, wie die Dolerite und Trachyte, lassen sich durch Behandeln mit Schwefelsäure auf ihr rascheres und langsameres Zerfallen und damit auf den Grad ihrer Verwitterbarkeit prüfen. Man übergießt zu dem Zweck nach J. Neßler das in erbsengroße Stückchen zerschlagene Gestein auf je 100 g mit 10 ccm Schwefelsäure (gleiche Teile konzentrierte Schwefelsäure und Wasser). Nach einigen Tagen sind die Steine mehr oder weniger in feine Teile zerfallen; es kann alsdann durch Untersuchung des Rückstandes und der Lösung ermittelt werden, wieviel Kali usw. durch die Schwefelsäure gelöst ist.

Bei Dachschiefer und ähnlichen Gebilden verfährt man zur Prüfung auf den Grad ihrer Verwitterbarkeit für technische Zwecke nach R. Fresenius wie folgt:

Man sägt aus dem zu prüfenden Schiefergestein ein länglich viereckiges Stück von etwa 7 cm Länge und 3 cm Breite heraus, umbindet es an einem Ende mit starker Schnur, hängt es in eine Kochflasche, in welche man zuvor etwa 100 ccm einer ziemlich gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser gebracht hat, und verschließt die Flasche fest mit einem Stopfen (am besten einem Kautschukstopfen), welcher zugleich

die Schnur einklemmt und somit das Schieferstück in dem Luftraum der Flasche in der Art schwebend erhält, daß sein unterster Teil noch 3 oder 4 cm von dem Flüssigkeitsspiegel entfernt ist. Zweckmäßig ist es, in einem zweiten ebenso beschickten Kolben ein ähnliches Stück eines anerkannt guten Schiefers aufzuhängen, damit man die Übereinstimmung oder Verschiedenheit des Verhaltens vergleichend feststellen kann. Man läßt alsdann die Kochflaschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen und beobachtet die Schieferstücke in geeigneten Zeiträumen (etwa nach 7 und 14 Tagen, sowie nach 4 Wochen), ohne dabei die Stopfen abzunehmen. Je nach der Natur des Schiefers erscheint das betreffende Stück in kürzerer oder längerer Zeit mehr oder weniger naß, weich, zerbrechlich, gespalten, geklüftet oder aufgeschwollen.

Dieses Verfahren kann indes keinen richtigen Maßstab zur Beurteilung der Dachschiefer abgeben, wenn sie Calciumkarbonat und zwar im porösen oder kompakten Zustande enthalten. Nach Fréd. Reverdin und Ch. de la Harpe[1]) entscheidet überhaupt die chemische Prüfung der Dachschiefer (außer auf Gehalt an Calciumkarbonat auch auf Eisenoxydul) weniger als die Ermittelung der Porosität in den einer bezw. verschiedenen Temperaturschwankungen unterworfenen Schiefern; für diese Prüfungen werden von ihnen besondere Verfahren angegeben. Brunner[2]) hält für die Beurteilung den Imbibitionsversuch für wichtig, bei dem Schieferstücke von 12 cm Länge und 6 cm Breite in ein Becherglas gestellt werden, dessen Boden 1 cm hoch mit Wasser bedeckt ist, das Becherglas darauf geschlossen und nun beobachtet wird, wie hoch das Wasser innerhalb 24 Stunden im Schiefer gestiegen ist. In guten Schiefern steigt das Wasser kaum auf, sie werden nur wenige Millimeter über der Wasseroberfläche feucht.

Die verschiedenen Verwitterungsstufen und Verwitterungserzeugnisse der kristallinischen Gesteine, wie auch alle erdiggeschichteten Gebirgsarten und deren Zerbröckelungsmassen müssen für agrikulturchemische Zwecke, oder wenn man über den Grad und die Art der Verwitterung sich möglichst genaue Auskunft verschaffen will, in der Regel einer ganz ähnlichen Behandlung unterworfen werden, wie der Ackerboden, d. h. man zieht hinreichend große Mengen der pulverförmigen oder gepulverten Substanz der Reihe nach mit kalter und heißer konzentrierter Salzsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure aus und bringt zuletzt den Rückstand mittels Flußsäure oder auf sonst geeignete Weise in einen der vollständigen Untersuchung zugänglichen Zustand.

Kalksteine, Mergel bezw. Kalkdüngemittel.

Die Probenahme von Kalksteinen und Mergeln aus den Brüchen oder Gruben hat so zu erfolgen, daß die Probe (etwa 2 kg groß) einen guten Durchschnitt der einzelnen Schichten bildet; dabei sind die Proben der verschiedenen Schichten scharf auseinander zu halten.

Ein zum Brennen verwendbarer Kalkstein soll mindestens 90 % kohlensaures Calcium enthalten. Betragen die Beimengungen von Ton usw. 10 % und darüber, so spricht man meistens von Mergeln. Die Mergel werden fett oder mager genannt, je nachdem sie mehr oder weniger als 50 % kohlensaures Calcium enthalten; ferner unterscheidet man, je nach dem Vorwiegen von Ton oder Sand, Tonmergel und Sandmergel. Die Mergel bestehen nämlich hauptsächlich aus kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium, Ton und Sand neben etwas Kieselsäure und Eisen-

---

[1]) Chem.-Zeitung 1890, 14, 64, 94, 126.

[2]) G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1899, 546; nach Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1894, No. 47.

oxydul usw. — Ihre Farbe wird durch Eisen und organische Stoffe bedingt. Die an kohlensaurem Magnesium reichen Mergel heißen „Dolomitmergel"; sie zeichnen sich dadurch vor den Kalkmergeln aus, daß sie mit Säuren in der Kälte keine oder nur wenig Kohlensäure entwickeln. Hinsichtlich der landwirtschaftlichen Wertschätzung der Magnesia in den Kalksteinen und Mergeln hat der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche beschlossen,[1]) daß zu den wertbestimmenden Bestandteilen auch die Magnesia zu rechnen und demzufolge bei der Untersuchung zu berücksichtigen ist.

Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Bestimmungen:



Fig. 17. Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat nach Scheibler.

1. Die Bestimmung des Wassers. In der Regel werden 5 g bei 105—110° getrocknet.

Für eine genaue Bestimmung des Wassers genügt jedoch ein Austrocknen bei 105° nicht. Zu dem Zweck wird die auf einem Platinschiffchen abgewogene Substanzmenge im Verbrennungsrohre erhitzt, das Wasser durch einen trocknen Luftstrom in ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr getrieben und letzteres vor und nach dem Versuch gewogen.

2. Die Bestimmung der Kohlensäure.

a) Gewichtsanalytisch, vergl. S. 15.

b) Volumetrisch nach Scheibler.

Der Scheiblersche Apparat (Fig. 17) besitzt folgende Einrichtung: 2 Glasrohre von 28 mm Durchmesser sind an einem Holzstativ in senkrechter Stellung befestigt. Das Rohr zur Rechten ist in halbe und ganze Kubikzentimeter geteilt und faßt etwa 300 ccm. Unten sind beide Rohre durch ein gebogenes Glasröhrchen miteinander verbunden. Das Rohr links ist oben nur mit einem Wattepfropfen verschlossen. Von diesem Rohre geht unten eine Glasröhre ab, welche nach aufwärts gebogen ist und durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch mit einer unten tubulierten offenen Flasche in Verbindung steht. Der Schlauch muß so lang sein, daß man die Flasche bequem auf das über dem Stativ befindliche Brettchen stellen kann. Das graduierte Glasrohr ist oben durch eine nach unten führende Röhre, an welcher sich seitlich ein Ansatz mit Glashahn befindet, mit einem spindelförmig erweiterten Glasrohr verbunden, welches die Kohlensäure aufnimmt, damit dieselbe nicht durch das Wasser in dem graduierten Glasrohr absorbiert wird. Mit dem unteren Ende dieser Glasspindel wird durch einen Kautschukschlauch das Entwickelungsgefäß verbunden, eine einfache Glasflasche mit weitem Halse, in welchen ein mit Rohr versehener Kautschukstopfen genau hinein paßt. Beim Gebrauch des Apparates stellt man die mit Wasser gefüllte Flasche oben auf das Brett und läßt, während der Glashahn rechts geöffnet ist, die beiden Rohre bis über die Teilung hinaus voll laufen. Darauf setzt man die Flasche herunter und läßt durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes so viel Wasser ablaufen, daß der untere Meniskus im graduierten Rohre auf 0 steht.

Um immer annähernd gleiche Tension des Wasserdampfes zu haben, schwenkt man die Entwickelungsflasche vor dem Gebrauch mit konzentrierter Kochsalzlösung aus. Darauf bringt man in dieselbe mit einer Pipette 20 ccm Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure, 3 Teile Wasser), setzt mit einer geraden Tiegelzange ein Porzellantiegelchen mit 2—4 g der zu untersuchenden Substanz, je nach ihrem Gehalt an Kohlensäure, in die Säure

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1896, 47, 215.

und drückt den Kautschukstopfen fest in den Hals der Flasche, ohne diese mit der Hand zu erwärmen. Jetzt schließt man den Glashahn und läßt etwa 20 ccm Wasser durch Öffnen des Quetschhahnes abfließen, weil sonst beim Beginn durch die heftige Kohlensäureentwickelung das Wasser aus dem Rohre links herausgeschleudert werden würde. Hierdurch wird das Niveau im Rohre rechts etwas sinken, sich jedoch bei einem Punkte ganz gleichbleibend einstellen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist der Apparat an irgend einer Stelle undicht und muß erst für Dichtung gesorgt werden. Schließt der Apparat dicht, so ergreift man mit der linken Hand den Quetschhahn, mit der rechten die Entwickelungsflasche am Halse (um Erwärmung zu vermeiden), neigt die Flasche bis zum Umfallen des Tiegels und setzt sie darauf in eine kreisförmig schüttelnde Bewegung. Während der Kohlensäureentwickelung läßt man durch Öffnen des Quetschhahnes immer so viel Wasser abfließen, als das Niveau im Rohre rechts sinkt. Man schüttelt, bis das Niveau im Rohre rechts gleich bleibt, läßt dann den Apparat 10 Minuten ruhig stehen, schüttelt nochmals, stellt das Wasser in den Röhren auf gleiches Niveau ein und liest die Anzahl der entwickelten Kubikzentimeter Kohlensäure ab. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes berechnet man das Gewicht der Kohlensäure oder des ihr entsprechenden Calciumkarbonats nach den von Finkener berechneten Tabellen, in welchen das Gewicht eines Kubikzentimeters Kohlensäure in tausendstel Milligrammen angegeben ist (vergl. Tabelle No. Ia und Ib am Schluß). In diese Zahl ist zugleich der Fehler eingerechnet, der dadurch entsteht, daß das Gas feucht gemessen und eine gewisse Menge Kohlensäure von der Salzsäure des Entwickelungsgefäßes absorbiert wird.

Für die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure sind eine Reihe ähnlicher, auf demselben Grundsatz beruhender Apparate angegeben, von denen noch besonders der von G. Lunge und L. Marchlewski[1]) erwähnt sein möge.

3. Bestimmung der organischen Stoffe.

a) Annähernd erhält man die Menge derselben indirekt durch anhaltendes Glühen, indem man von dem Gesamt-Glühverluste die gefundene Wasser- und Kohlensäuremenge abzieht.

b) Direkt, wenn humose Stoffe vorhanden sind, wie bei Boden S. 13 u. f.

4. Bestimmung der Schwefelverbindungen wie bei Boden S. 39.

5. Bestimmung des Eisenoxyduls wie bei Boden S. 41.

6. Vollständige Untersuchung.

a) Salzsäure-Auszug: 10 g werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und auf 500 ccm gebracht. In je 25 ccm werden bestimmt:

α) Eisenoxyd und Tonerde nach Oxydation mit chlorsaurem Kalium durch Fällen mit Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion und schnelles Filtrieren. Sollen beide Teile getrennt bestimmt werden, so behandelt man in derselben Weise 100 ccm, löst den Niederschlag vom Filter in verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit Zink usw. (S. 19) im Kolben mit Bunsenschem Ventil und titriert mit Chamäleon wie bei Boden S. 24, β 2. Bei größeren vorhandenen Mengen Eisenoxyd und Tonerde fällt man wie bei Boden S. 24, β 1 mit essigsaurem Natrium.

β) Kalk und Magnesia werden im Filtrat der Ammoniakfällung durch Zusatz von Ammoniumoxalat bezw. Natriumphosphat wie üblich bestimmt.

γ) Phosphorsäure. Die Mergel und Kalksteine enthalten nur in ganz seltenen Fällen nennenswerte Mengen Phosphorsäure. Soll diese bestimmt werden, so nimmt man 200 ccm des Filtrats und mehr, macht dieses erst ammoniakalisch, dann salpetersauer und fällt die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon, vergl. unter „Düngemittel“.

δ) Schwefelsäure und Alkalien wie bei Boden S. 29 u. f.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 229.

b) Schwefelsäure-Aufschließung: Der in Salzsäure unlösliche und ausgewaschene Rückstand wird erst mit einer Lösung von Natriumkarbonat und etwas Natriumhydroxyd ausgekocht, um die durch Salzsäure gelöste Kieselsäure zu bestimmen; der ausgewaschene Rückstand hiervon wird direkt noch feucht zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale bis fast zur Trockne verraucht und die aufgeschlossene Masse zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile (Kieselsäure, Tonerde, Sand, Kalk und Alkalien) wie bei Boden S. 24 bezw. 31 behandelt.

c) Erfordert die Untersuchung auch eine Bestimmung der Silikate in dem Sande, so wird genau wie bei Boden S. 32 u. f. verfahren.

Für die Untersuchung von Kalkdüngemitteln hat der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche auf Antrag von Br. Tacke[1]) folgende Bestimmungen getroffen:

Bei diesen Untersuchungen kommen in Betracht:

A. 1. Gebrannter Kalk in Stücken oder gemahlen.
2. Gebrannter gelöschter Kalk.
3. Gebrannte oder gebrannte und gelöschte Graukalke (stark magnesiahaltige gebrannte Kalke).

B. 4. Kalkmergel und Tonmergel.
5. Dolomitische Mergel.

C. 6. Gemische aus A und B in verschiedenem Verhältnis.

D. 7. Abfallkalke (Nebenerzeugnisse der chemischen Industrie).

Als wertbestimmend für die Kalkdüngemittel ist in allen Fällen nur der Gehalt derselben an Kalk oder Magnesia in basisch wirkender Form zu betrachten (Oxyd, Oxydhydrat, Karbonat, nicht in Verbindungen der genannten Basen mit anderen Säuren, Calciumsulfat, Magnesium- und Calciumsilikate).

Probenahme. Bei gebranntem Kalke in Stücken hat die Probenahme in der Art zu geschehen, daß eine größere Anzahl von Brocken von verschiedenen Stellen des Haufens zu haselnußgroßen Stücken zerschlagen, aus der sorgfältig gemischten Probe eine Durchschnittsprobe von mindestens 500 g genommen und in eine trockne Flasche gefüllt und dicht verschlossen wird. Bei den übrigen Kalkdüngemitteln in gemahlener Form erfolgt die Probenahme nach den für Düngemittel geltenden Vorschriften. Da Kalkdüngemittel, die Ätzkalk enthalten, namentlich in gemahlener Form während des Versandes Wasser und Kohlensäure aufnehmen, so ist bei solchen die Probe bei loser Verladung nach Entfernung der oberen Schicht der Ladung, bei Verladung in Säcken aus der Mitte der Säcke zu entnehmen. Die Verpackung der Probe hat bei gebranntem Kalk und gelöschtem Kalk jedoch in dicht verschlossenen Flaschen, nicht in Büchsen zu erfolgen.

Vorbereitung der Proben im Laboratorium. Die Proben müssen möglichst schnell so weit zerkleinert werden, daß sie durch ein Millimetersieb gehen. Aus dem Durchgesiebten wird eine Probe so schnell als möglich durch ein Thomasmehlsieb gebracht und zur Untersuchung verwendet.

Untersuchung A. Bei Kalkdüngemitteln unter A 1 und 2 bekannter Herkunft mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5 %) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen wie folgt ermittelt: 0,25 g werden mit etwa 200 ccm erwärmtem Wasser aufgeschüttelt, mit 25 oder 50 ccm titrierter Schwefelsäure versetzt (etwa $^1/_5$ normal), die Kohlensäure durch Kochen entfernt und die überschüssige Säure

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1899, 52, 76; 1900, 54, 7; vergl. auch Immendorff, Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, 1147.

durch Natronlauge oder Barythydrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ermittelt. Die Gehaltsberechnung wird ohne Rücksicht auf die vorhandene Menge Magnesia auf Calciumoxyd ausgeführt.

Bei Graukalken, A 3, ist außerdem eine Bestimmung des Gehaltes an Magnesia auszuführen und auf Grund derselben der Gehalt an Kalk in basisch wirkender Form zu berechnen.

(Die Bestimmung des Wassergehaltes wird in Kalkdüngemitteln, die Ätzkalk oder Kalkhydrat enthalten, durch Glühen (von 1—2 g) im Rohr und Auffangen des Wassers in einem Chlorcalciumrohr ausgeführt, der Gehalt an Kohlensäure nach dem Gewichte oder volumetrisch ermittelt.)

B. Bei Kalk- und Tonmergel bekannten Ursprungs mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5 % MgO) wird der Gehalt an wirksamen Bestandteilen durch Bestimmung der Kohlensäure und Umrechnung derselben auf kohlensauren Kalk oder nach dem unter A angegebenen Verfahren ermittelt. Bei dolomitischen Mergeln ist außerdem eine Bestimmung der Magnesia auszuführen und der Gehalt an solcher als Karbonat in Rechnung zu ziehen.

C. Bei Gemischen von Kalkdüngemitteln verschiedener Art (Ätzkalk, gelöschter Kalk und Mergel) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen nach A durch Titrieren bestimmt. (Das Wasser ist durch Glühen im Rohr, Kohlensäure gewichtsanalytisch oder volumetrisch zu ermitteln, bei Mischdüngern aus stark magnesiahaltigen Kalken außerdem noch Magnesia.)

D. Abfallkalke (Nebenerzeugnisse der chemischen Industrie) müssen auf das Freisein von pflanzenschädlichen Stoffen geprüft werden.

Die Beurteilung der Mergel- und Kalksteine. Zum Brennen von Kalksteinen für landwirtschaftliche Düngungszwecke sind die reinsten, d. h. die fast nur aus kohlensaurem Calcium bestehenden Sorten (Weißkalksteine) am besten. Ton und Sand enthaltende Kalksteine (Wasserkalksteine) brennen sich entweder nur schwierig oder liefern hydraulische Kalke, welche im Boden leicht zu festen, zementartigen Klumpen zusammenballen.

Über die Frage, ob und wann ein Kalkstein bezw. Mergel zur Zementfabrikation geeignet ist, vergl. weiter unten unter „Roman-Zemente".

Bei den Mergeln entscheidet außer dem Gehalt an kohlensauren Salzen (Kalk und Magnesia) der Grad ihrer Verwitterbarkeit, d. h. die Schnelligkeit des Zerfallens zu feinem Pulver; denn je feinpulveriger dieselben sind, um so schneller und besser wirken sie bei gleichem Gehalt. Zur Prüfung der Verwitterbarkeit läßt man die steinigen Mergel eine Zeitlang, am besten im Winter, um sie auch dem Froste auszusetsen, an der Luft liegen und beobachtet, ob sie unter diesen Verhältnissen zu kleineren Stückchen und feinem Pulver zerfallen. Bezüglich einer etwaigen „Schlämmuntersuchung" vergl. unter „Boden" S. 6 u. ff.

Ein Gehalt an Eisenoxydul befördert das Zerfallen, wirkt aber andererseits bei größeren Mengen wieder nachteilig und soll z. B. das Schorfigwerden der Kartoffeln begünstigen.

Strontianit.

In einigen Orten von Westfalen finden sich Mergel und Kalksteine mit Strontianit durchsetzt, welcher in der Zuckerindustrie Verwendung gefunden hat. Der Strontianit enthält neben Strontium- stets etwas Calcium-, selten Baryumkarbonat, ferner als Verunreinigung Sand, Ton und Schwefelkies.

Zur Bestimmung des Unlöslichen werden 20 g Strontianit mit 100 ccm verdünnter Salzsäure von 1,07 spezifischem Gewicht ohne Erwärmen gelöst, der Rückstand nach längstens 12 Stunden abfiltriert und gewogen.

Zur weiteren Untersuchung derartiger Gesteine sind folgende Verfahren in Vorschlag gebracht:

1. Sogenanntes deutsches Verfahren: 1 g Strontianit[1]) wird in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung erhitzt und mindestens 10 Minuten in lebhaftem Kochen erhalten. Nachdem die Lösung etwas abgekühlt ist, wird nach Oxydation mit etwas chlorsaurem Kalium mit kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit in schwachem Überschuß gefällt (es empfiehlt sich, einige Tropfen Rosolsäurelösung als Indikator zuzusetzen), die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, bis der Niederschlag flockig wird, dann rasch filtriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Der gesammelte Niederschlag wird verascht, gewogen und nach Abzug der Filterasche als „Oxyde" in Rechnung gestellt. Der Niederschlag besteht aus etwas Eisenoxyd bezw. Schwefelkies, Tonerde und Sand.

Das Filtrat wird mit Ätzammoniak und kohlensaurem Ammon gefällt, der Niederschlag ($SrCO_3 + CaCO_3$) nach dem Absetzen abfiltriert und mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Darauf löst man den Niederschlag unter Bedecken des Trichters mit verdünnter Salpetersäure, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach und dampft Lösung und Waschwasser auf dem Wasserbade in einer Glasschale zur Trockne ein. Man trocknet die Glasschale bei 130° und nimmt nach dem Erkalten mit einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und absolutem Alkohol auf. Um ein vollständiges Ausziehen des Calciumnitrates zu ermöglichen, müssen die Strontiumnitrat-Kristalle tunlichst zerdrückt werden. Man wäscht die Masse auf einem Filter mit dem Äther-Alkohol-Gemisch aus, bis das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure nach einigem Stehen keine Reaktion mehr gibt, trocknet bei 100° im Trockenschrank und wägt, nachdem man das vom Niederschlage befreite Filter für sich verascht und den Kristallen beigefügt hat. Man kann aber auch richtiger die Kristalle auf einem vorher gewogenen Filter sammeln, trocknen und wägen. Die gefundene Menge $Sr(NO_3)_2$ multipliziert mit 0,697 ergibt die Menge Strontiumkarbonat.

Zur Bestimmung des Calciumkarbonates erwärmt man das Filtrat gelinde auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Äthers, fällt mit verdünnter Schwefelsäure, läßt nach dem Erkalten einige Zeit stehen, filtriert, wäscht einmal mit Alkohol nach, läßt langsam trocknen und glüht.[2]) Die gefundene Menge $CaSO_4$ multipliziert mit 0,735 gibt die Menge des Calciumkarbonates.

2. Sogenanntes französisches Verfahren: 2 g der gepulverten Probe werden mit Salzsäure in geringem Überschuß zur Trockne verdampft, mit Wasser, dem man 10 g Natriumacetat zugesetzt hat, aufgenommen, längere Zeit gekocht, der Niederschlag (Eisenoxyd und Tonerde neben Gangart) abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das klare Filtrat wird in einer Porzellanschale unter Zusatz von 400 ccm einer Lösung von schwefelsaurem Ammon, die 250 g festes schwefelsaures Ammon auf 1 Liter enthält, so daß auf 1 g Substanz 50 g Ammonsulfat kommen, $^1/_2$ bis $^3/_4$ gelinde Stunde gekocht, sodann 12 Stunden beiseite gestellt, abfiltriert und mit der erwähnten Ammonsulfatlösung ausgewaschen. (Etwa $^1/_2$ Liter Lösung genügt zum Auswaschen.) Das Filter wird getrocknet, mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge $SrSO_4$ multipliziert mit 0,8038 gibt die

[1]) Oder besser 10 g, indem man das Filtrat davon auf 1000 ccm bringt und hiervon 100 ccm zur Bestimmung von Strontian und Kalk verwendet.

[2]) Zur Entfernung des CaS gibt man nach dem Erkalten einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, dampft ein und glüht vorsichtig.

Menge $SrCO_3$. Es ist von größter Wichtigkeit, sich von der Reinheit des Ammonsulfats zu überzeugen, da sonst die erhaltenen Ergebnisse sehr abweichend sein können.

Die Bestimmung des Strontiums im Strontianit, wie hier angegeben, liefert nach Meißl stets zu hohe Ergebnisse, weil mit dem Strontian stets Kalk und Baryt ausfallen; es ist deshalb notwendig, sowohl Kalk wie Baryt zu bestimmen und diese von dem ersteren Niederschlag in Abzug zu bringen, wie es bei dem von den österreichischen Chemikern vereinbarten Verfahren geschieht. Danach werden 20 g der gut gemischten Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst, in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure daraus, wie üblich, abgeschieden. Sodann wird von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat auf 500 ccm gebracht. 50 ccm des klaren Filtrates = 2 g Substanz werden mit möglichst kohlensäurefreiem Ammon gefällt, in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt und auf diese Weise Eisen und Tonerde entfernt. Das Filtrat von diesem Eisen- und Tonerde-Niederschlag wird schwach ammoniakalisch gemacht und in der Kälte mit reinem, gipsfreiem, schwefelsaurem Ammon die Fällung des Strontians ausgeführt — auf 1 g der ursprünglichen Substanz nimmt man 2 g schwefelsaures Ammon zur Fällung —. Nach 12-stündigem Stehen hat sich der Niederschlag von schwefelsaurem Strontium, der noch durch schwefelsaures Baryum und schwefelsaures Calcium verunreinigt ist, vollkommen abgesetzt; hierauf wird der Niederschlag filtriert und mit ammonsulfathaltigem Wasser ausgewaschen. Die dem Niederschlag anhängenden Mengen von schwefelsaurem Baryum und schwefelsaurem Calcium müssen in Abzug gebracht werden.

Dieselben werden in folgender Weise[1]) bestimmt:

1. Baryum: 5 g Substanz werden in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft und bei 190° 2 Stunden getrocknet; das salpetersaure Calcium wird mit Alkohol und Äther ausgezogen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht, mit essigsaurem und chromsaurem Ammonium gefällt, das chromsaure Baryum in Salzsäure gelöst und als schwefelsaures Baryum gefällt.

2. Calcium: 10 g Substanz werden in 50 ccm Salzsäure von 20 Bé. gelöst, die Lösung mit 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welche vorher auf die Hälfte verdünnt wurde, gefällt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und filtriert. Die Hälfte des Filtrates wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon gefällt und das gefällte oxalsaure Calcium mit Kaliumpermanganat titriert.

Tone.

Ton ist ein Verwitterungserzeugnis des Feldspats. Man versteht unter Ton im engeren Sinne amorphe, wasserhaltige, kieselsaure Tonerde, im weiteren Sinne ein wasserhaltiges Doppelsilikat aus kieselsaurer Tonerde mit kieselsauren Erden, Alkalien, Eisen und staubfeinem Sande.

Bezüglich der Probenahme und Schlämmuntersuchung vergl. unter „Mineral-Böden“ S. 4 u. 6.

Die chemische Untersuchung hat sich zu erstrecken auf die Bestimmung der Menge der Tonerde und der an diese gebundenen Kieselsäure, ferner auf die der Menge des beigemengten Sandes, des Calcium- und Magnesiumkarbonats, des Eisenoxyduls und Eisenoxyds, der Schwefelsäure und auch nötigenfalls des Chlors.

[1]) Vergl. auch R. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1893, 32, 189, 312.

Zur Bestimmung:

1. des Wassers erhitzt man eine gewogene Menge bis zur Gewichtsbeständigkeit auf 120°; 2. der Kohlensäure verfährt man wie bei Boden S. 15; 3. des Eisenoxyduls wie bei Boden S. 41.

4. Vollständige chemische Untersuchung.

a) Salzsäure-Auszug. 5 oder 10 g werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, in einen 500 ccm-Kolben filtriert und ausgewaschen. Der Salzsäure-Auszug wird wie beim Mergel auf die einzelnen Bestandteile untersucht. Der unlösliche Rückstand wird mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und etwas Ätznatron ausgekocht, abfiltriert und ausgewaschen; das Filtrat wird mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, um die durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure zu ermitteln.

b) Schwefelsäure-Aufschließung. Der Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure wird nach dem Auskochen mit einer Lösung von Natriumkarbonat und etwas Ätznatron mit Wasser vollkommen ausgewaschen und noch feucht samt dem Filter zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale auf einer Asbestplatte bis fast zur Trockne verdampft oder noch genauer nach S. 19, 7 b in einem zugeschmolzenen Rohre aufgeschlossen. Die aufgeschlossene Masse wird wie bei Boden S. 31, 2 a zur Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselsäure, des Sandes und der einzelnen Basen verwendet.

c) Erfordert die Untersuchung auch eine Bestimmung der Silikate in dem Sand, so wird genau wie bei Boden S. 32 u. ff. verfahren.

5. Anhaltspunkte zur Beurteilung.

Die in der Natur durch Verwitterung der zusammengesetzten Silikatgesteine vorkommenden Tonablagerungen zeigen in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, auf ihre physikalische Eigenschaft und ihre Verwendbarkeit außerordentliche Verschiedenheiten. Im allgemeinen werden die verschiedenartigen Eigenschaften der Tone und tonigen Ablagerungen bedingt:

a) durch die Art des Gesteins, dessen Verwitterungserzeugnis der Ton ist,

b) durch das Alter des Tonlagers,

c) durch den Ort der Ablagerung und die herrschend gewesenen und noch herrschenden klimatischen Verhältnisse,

d) durch eingeschwemmte fremde Bestandteile, hier besonders der organischen Stoffe, deren Gegenwart die Überführung des Eisens in Ferrosulfat veranlaßte, welches durch einen Auslaugungsvorgang fortgewaschen wurde.

Je nach der Verwendbarkeit lassen sich die Tone folgendermaßen einteilen:

1. Kaolin oder Porzellanerde.
2. Plastische Tone:
   a) der Pfeifenton,
   b) der feuerfeste Ton,
   c) der Töpferton.
3. Ziegelerde.

1. Der Kaolin oder die Porzellanerde — hauptsächlich im Urgebirge vorkommend — ist, abgesehen von geringen Verunreinigungen, eine Verbindung von Kieselsäure mit Tonerde und chemisch gebundenem Wasser; er hat nach Forchhammer die Zusammensetzung: 47,03 % Kieselsäure, 39,23 % Tonerde, 13,74 % Wasser.

2. Die plastischen Tone sind als Kaoline zu betrachten, denen wechselnde Mengen Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat, kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium und organische Stoffe beigemengt sind. Je größer in den Tonen der

Gehalt an fremden Beimengungen ist, besonders an Kalk, Magnesia und Alkalien, desto schmelzbarer werden sie. Eisenoxyd hat weniger Einfluß auf die Feuerbeständigkeit der Tone. Die als feuerfester Ton zur Herstellung von Muffeln, Retorten, Schmelztiegeln, Bekleidungen für Feuerungsanlagen Verwendung findenden Tone sollen nicht mehr als 5—10 % Beimengungen enthalten; je mehr die Flußmittel (Kalk, Magnesia, Alkalien) die Menge von 4 % übersteigen, bei um so niedrigerer Temperatur macht sich die Verschiedenheit in der Feuerbeständigkeit geltend.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß es bei Beurteilung des pyrometrischen Wertes eines feuerfesten Tones aus der chemischen Untersuchung im großen und ganzen auf zwei Verhältnisse ankommt, nämlich einmal auf das Verhältnis der Tonerde zu den Flußmitteln und weiter auf das der Tonerde zu der Kieselsäure. Je mehr Tonerde ein Ton auf 1 Teil Flußmittel enthält, um so schwerer ist er schmelzbar, wie andererseits die Feuerflüssigkeit eines Tones zunimmt mit der größeren Kieselsäuremenge. Ist bei zwei oder mehreren Tonen bald das eine, bald das andere Verhältnis vorwiegend oder zurücktretend, so läßt sich nach C. Bischof durch eine einfache Berechnung — durch Division des Sauerstoffquotienten (der Tonerde in die Kieselerde) in den Sauerstoffquotienten (der Flußmittel in die Tonerde) — der pyrometrische Wert, ausgedrückt in einer ganz bestimmten Zahl, feststellen.

Um die Art der Berechnung zu zeigen, diene folgendes Beispiel eines Tones von Wellesweiler:

				Sauerstoff
Tonerde	35,19		=	16,399 O
Kieselerde, chem. geb.	38,05		= 49,55 =	26,427 O
„ als Sand	11,50			
Magnesia	0,31	0,124		
Kalk	0,45	0,129	= 0,507 =	1,521 O
Eisenoxyd	0,31	0,062[1]		
Alkalien	1,13	0,192[2]		
Glühverlust	13,70.			

Formel: 10.78 (Al_2O_3 + 1,61 SiO_2) + RO oder

1. auf 10,78 Tonerde kommt 1 Teil Flußmittel,
2. 1 Teil Tonerde kommt auf 1,61 Kieselerde, gibt den Quotienten $\frac{10,78}{1,61} = 6,70$,
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flußmittel.

Mit der Größe des Quotienten steigt die Schwerschmelzbarkeit des Tones; in der Tat gehört der Ton von Wellesweiler zu der besten Klasse.

Ausnahmen von dieser Regel finden ihre Erklärung in kennzeichnenden, physikalischen Umständen, deren nicht zu unterschätzende Bedeutung dadurch ins rechte Licht gesetzt wird. Der bezeichnete Quotient gibt nicht allein ein Maß, sondern bildet das eigentliche Merkmal für die Genauigkeit der Gesamtbeobachtungen, sei es, daß wir dadurch ein richtiges oder ein bestimmtes Bild erlangen.

Da die Schwerschmelzbarkeit eines Tones abhängig ist von dem Verhältnis der Tonsubstanz zu den Flußmitteln, so läßt sich der Grad der Feuerbeständigkeit annähernd beurteilen durch Zusätze von reiner Kieselsäure und Tonerde zu dem zu prüfenden Material, welches man in innigster Mischung zu dünnen Platten auswalzt, gut austrocknet und einer sehr hohen Temperatur aussetzt.

---

[1]) Als Eisenoxydul berechnet.

[2]) Als Kali berechnet.

Man wendet zweckmäßig als Zusatzmittel ein Gemisch von gleichen Teilen staubfeinem Bergkristall und absolut reiner Tonerde — erhalten durch Fällen von Ammoniak-Alaun mit Ammoniak und wiederholtes Auswaschen — an. Es werden für jeden Versuch verschiedene Proben mit 5, 10, 15, 20 % Zusatz von Tonerde-Kieselsäure geglüht und nach dem Glühen beobachtet, bei welcher Probe ein Schmelzen nicht mehr stattgefunden hat.

Zur Beurteilung von feuerfesten Tonen können noch folgende Untersuchungen dienen:

Ton von	Mülheim	Obersuhl
Kieselsäure	35,35 %	64,10 %.
Tonerde	35,36 „	26,26 „
Kalk	0,16 „	0,75 „
Magnesia	0,07 „	1,42 „
Eisenoxyd	2,69 „	4,36 „
Kali	1,24 „	1,26 „
Natron	—	1,42 „
Wasser	11,72 „	0,53 „

Die Töpfertone besitzen merkliche Mengen von Eisenoxyd und kohlensaurem Calcium und haben eine Zusammensetzung von etwa 57—61 % Kieselsäure, 24—37 % Tonerde, 4—7,5 % Eisenoxyd, 0,5—2,5 % Kalkerde und einen Sandgehalt, der beispielsweise beim Bunzlauer Ton bis 30 % geht. Diese Tone vertragen eine ziemlich starke Hitze, ohne zu schmelzen, können jedoch bei sehr gesteigerter Hitze in eine glasige Schlacke umgewandelt werden.

Die Töpfertone lassen sich in allen sedimentären Formationen bis in das Diluvium hinein verfolgen, besonders reich daran sind jedoch die Kreideformation und die tertiären Formationsgruppen.

Zusammensetzung der Töpfertone von

	Bunzlau	Lautersheim
Kieselsäure	32,51 %	49,00 %.
Tonerde	21,60 „	33,09 „
Kalk	0,34 „	2,00 „
Magnesia	0,74 „	0,20 „
Eisenoxyd	5,69 „	2,10 „
Kali	2,50 „	—
Wasser	6,39 „	13,56 „
Sand	30,51 „	—

3. Ziegelerde. Die am häufigsten für die Ziegelherstellung verwendete Ziegelerde, deren Benennung eine äußerst verschiedene ist, besteht in einer in sehr verschiedenen Verhältnissen gemengten Masse von Ton, Sand und Eisenoxyd, zu der meist noch Kalk, Magnesia, Alkalien und Bitumen treten. Das Verhältnis von Ton und Sand bewegt sich von 80—40 % für Ton und von 20—60 % für Sand; im ersteren Falle nennt man die Ziegelerde fett, im letzteren mager. Ein Teil der Kieselsäure ist mit der Tonmasse chemisch gebunden, während ein anderer, als freie Kieselsäure mit ihr in innigster Mischung vorhanden, durch Kochen mit Kalilauge in Lösung gebracht werden kann. Quarzmehl, feiner und gröberer Sand lassen sich durch einen Schlämmvorgang von der kieselsauren Tonerde trennen. Das Eisenoxyd, sowie auch das Eisenoxydhydrat sind einerseits an Kieselsäure chemisch gebunden, andererseits durch Einschwemmung mechanisch beigemengt. Beim Brennen färbt das Eisenoxyd die Ziegelerde rot, sobald Mengen von 4 % davon vorhanden sind.

Im allgemeinen kann man folgendes annehmen: eine tonerdereiche und eisenarme Ziegelerde brennt sich weiß, eine mässig eisenhaltige Ziegelerde brennt sich ledergelb, eine tonerdearme und eisenreiche Ziegelerde brennt sich rot, eine tonerdearme und eisenreiche Ziegelerde mit einem Gehalt an Kalkerde brennt sich bei niederer Temperatur rot, bei hoher dagegen durch Bildung von Calcium-Eisensilikat gelb. Der Eisengehalt der Ziegelerde befördert beim Brennen das Sintern und demgemäß das Brennen der Ware bei niederer Temperatur.

Während ein hoher Kalkgehalt, zumal wenn der Kalk in festen Kalkknollen vorhanden, für das Brennen der Ziegel nicht zulässig ist, indem er beim Brennen zu Ätzkalk wird, welcher später durch seine Umwandlung in Calciumhydroxyd und -karbonat die Steine zum Zerfallen bringt, wirkt ein Gehalt von 10 % bis zu 15 % Calciumkarbonat in gleichmäßiger Verteilung günstig, weil derselbe beim Brennen dem Zerspringen und Rissigwerden der Steine entgegenwirkt. Gips, der sich zuweilen in der Ziegelerde vorfindet, übt keinen Einfluß aus, wenn man die Steine so stark brennt, daß die Schwefelsäure ausgetrieben wird. Bei schwachem Brennen aber wird der Gips nur entwässert und veranlaßt durch Wiederaufnahme des verloren gegangenen Kristallwassers eine Zerstörung des Steines. Beim Vorhandensein von Magnesia bildet sich, wenn mit schwefelreicher Steinkohle gebrannt wurde, Magnesiumsulfat, welches später auswittert und den Stein an seiner Oberfläche zerstört. Die an frischen Mauern auswitternde weiße Schicht wird in der Praxis irrtümlich „Salpeter“ genannt.

Bei Anwesenheit von Kali und Natron kann sich in ähnlicher Weise beim Brennen schwefelsaures Kalium oder Natrium bilden, welche durch Auswitterung ebenfalls schädlich wirken.

Bitumen, welches dem Rohstoff häufig eine dunkle Farbe verleiht, wird beim Brennen vollständig zerstört. Sehr häufig vorkommende graue und grüne Ausschläge an den gebrannten Steinen werden durch vorhandenes Vanidin veranlaßt.

Schwefelkies, der sich häufig in der Ziegelerde vorfindet, erleidet bei geringerer Rotglut eine Oxydation zu Eisensulfat, welches als solches den Stein durch späteres Auskristallisieren mürbe machen würde. Bei gesteigerter Hitze findet indes eine Zersetzung des Salzes statt, indem die Schwefelsäure verflüchtigt wird, während Eisenoxyd zurückbleibt.

Neben der chemischen Untersuchung empfiehlt sich für die Beurteilung, ob eine Ziegelerde für gewisse Zwecke brauchbar ist, eine größere Probe praktisch in der Weise zu prüfen, daß man dieselbe in anderen Ziegeleien, die ein tadelloses Erzeugnis liefern, brennen läßt.

Zur Vergleichung möge hier die Zusammensetzung von drei Ziegelerden, die sich besonders für die Ziegel-Herstellung brauchbar erwiesen haben, aufgeführt werden:

Sand	61,26 %	54,70 %	50,76 %.
Kieselsäure	15,08 „	21,04 „	14,86 „
Tonerde	10,58 „	10,96 „	10,78 „
Eisenoxyd	2,56 „	3,57 „	2,57 „
Kohlensaures Calcium	Spur	0,54 „	8,34 „
Magnesia	0,05 „	0,12 „	0,12 „
Alkalien	Spur	Spur	Spur
Glühverlust	3,58 „	3,78 „	5,20 „
Wasser	6,89 „	5,29 „	7,37 „

Kalk, Zement.

Gebrannter Kalk.

Bei einem Gehalt von mindestens 90 % Calciumkarbonat sind die in der Natur vorkommenden Kalksteine geeignet, im gebrannten Zustande als Mörtelmasse verwertet zu werden.

Ein gehaltreicher, gut gebrannter Kalk mit wenig Verunreinigungen löscht sich, mit Wasser übergossen, schneller zu einem zarten, unfühlbaren Mehl oder Brei als ein sogenannter magerer Kalk, welcher letztere ein mehr körniges Pulver oder einen sich sandig anfühlenden Brei liefert.

Mit Sand oder Kies gemischt, liefert der Kalkbrei den Luftmörtel, welcher die Eigenschaft hat, nach einiger Zeit durch Wasserverlust und Kohlensäureaufnahme eine feste Masse zu bilden, deren größte Festigkeit häufig erst nach vielen Jahren erreicht wird. Die chemische Untersuchung des gebrannten Kalkes und des Mörtels geschieht im allgemeinen nach den bei Bodenuntersuchungen und Kalkstein angegebenen Verfahren. Dieselbe ist auf die Bestimmung des Gesamtkalkes, des Calciumoxydes bezw. Hydroxydes, der Kohlensäure, der hydratischen Kieselsäure, des Sandes, der Tonerde und des Wassers zu richten.

1. Bestimmung des Wassers. Ein einfaches Trocknen bei 105° genügt nicht, das chemisch gebundene Hydratwasser auszutreiben; auch ist ein Glühen nicht statthaft, weil hierdurch ein Entweichen der Kohlensäure herbeigeführt werden würde. Die Bestimmung des Wassers geschieht am besten in der Weise, daß man 1—2 g Masse in einem Platinschiffchen unter Durchleiten von trockner Luft im Verbrennungsrohr glüht, das entweichende Wasser in einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr[1]) auffängt und zurückwägt; die Gewichtszunahme gibt das vorhandene Wasser.

2. Die Kohlensäure wird in 2—5 g Masse entweder aus dem Gewichtsverlust oder durch Auffangen in Kalilauge ermittelt, vergl. S. 15. Gut ausgebrannter Kalk darf nur Spuren oder höchstens bis 1 % Kohlensäure enthalten.

3. Bestimmung der nicht flüchtigen Bestandteile. 10 g gebrannter gepulverter Kalk werden unter Bedecken mit einem Uhrglase in einer geräumigen Porzellanschale in Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade oder im Trockenschranke (zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure) erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und das Filtrat auf 500 ccm gebracht.

a) Kieselsäure und Sand. Der unlösliche, hinreichend ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht und als Sand + Kieselsäure gewogen; darauf bringt man ihn in eine Porzellanschale oder besser Platinschale, kocht ihn längere Zeit mit einer hinreichenden, verdünnten Lösung von Natriumkarbonat und etwas Natriumhydroxyd aus, filtriert, wäscht genügend aus (vergl. S. 31 a α), trocknet, glüht und wägt wieder; das letzte Gewicht ist gleich dem vorhandenen Sand, die Differenz zwischen dieser und der ersten Gewichtsmenge gleich der hydratischen Kieselsäure.

b) Tonerde (bezw. Eisenoxyd), Kalk und Magnesia. 25 ccm der salzsauren Lösung werden erwärmt, mit Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion versetzt, aufgekocht und schnell filtriert. Der Niederschlag ergibt Tonerde + Eisenoxyd. Soll letzteres besonders bestimmt werden, so fällt man

---

[1]) Durch das Chlorcalciumrohr muß vorher einige Zeit trocknes Kohlensäuregas, darauf trockne Luft durchgeleitet sein.

100 oder auch 200 ccm der salzsauren Lösung, löst den Niederschlag in Schwefelsäure, reduziert mit chemisch reinem Zink usw. (S. 19) und titriert mit Kaliumpermanganat (vergl. S. 24, β 2). Im Filtrat der Ammoniak-Fällung wird wie üblich der Kalk durch Ammoniumoxalat und im Filtrat hiervon die Magnesia durch phosphorsaures Natrium usw. gefällt.

c) Schwefelsäure und Alkalien. Ist die Bestimmung dieser Bestandteile erwünscht, so nimmt man 200 oder 300 ccm der salzsauren Lösung, fällt in der Kochhitze mit Chlorbaryum, läßt mehrere Stunden in der Wärme stehen, filtriert das Baryumsulfat ab, wägt dieses und versetzt das Filtrat in der Kälte mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, filtriert und verfährt zur Bestimmung der Alkalien wie sonst nach S. 29.

Kalkmörtel.

Der Kalk gewinnt erst durch Zusatz von Sand die Fähigkeit, zu erhärten; man nimmt gewöhnlich auf 1 Teil Kalk 3—5 Teile Sand. Die Güte des Sandes ist von wesentlichem Einfluß auf die Güte des Mörtels. In regelrechtem Mörtel findet man 8—10 % gelöschten Kalk.

Zur schnellen Unterrichtung über den Kalkgehalt eines Mörtels werden 100 g Mörtel in einem Halbliterkolben mit wenig Wasser vollkommen gelöscht, darauf unter Umschütteln mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nachdem der Inhalt durch kräftiges Schütteln gut gemischt ist, werden 100 ccm abpipettiert und in einem Literkolben mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Von dieser so erhaltenen Flüssigkeit titriert man 25 ccm mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, bis die Rosafärbung eben verschwindet. 1 ccm norm. $HCl = 0{,}028$ g CaO in 25 ccm Flüssigkeit.

Bestimmung der Güte des Mörtels. Bei Gegenwart von mehr als 2 % hydratischer Kieselsäure besitzt der Kalk hydraulische Eigenschaften. Die hydraulischen, d. h. hydratische Kieselsäure enthaltenden Kalke (auch Wasserkalke) sind, wie schon oben S. 105 bemerkt, für Düngungszwecke um so weniger geeignet, je mehr hydratische Kieselsäure sie enthalten, weil sie im Boden leicht zu festen, zementartigen Klumpen zusammenballen. Für Düngungszwecke eignen sich am besten die sog. „Weiß- oder Fettkalke", welche bis auf 0,5—2,0 % nur aus Kalk (CaO) bestehen.

Für Bauzwecke ist die Prüfung des Kalkes auf Stehvermögen, Löschfähigkeit und Ausgiebigkeit wesentlich.[1]) Für die Bestimmung der Ausgiebigkeit verwendet man zweckmäßig das Mörtelvolumometer von Michaelis.

Zement oder Wasserkalk.

Unter Zement versteht man im allgemeinen einen Kalkmörtel, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Wasser zu einem Brei angerührt unter Wasser zu erhärten. Derselbe enthält einen gewissen Prozentsatz Kieselsäure, an Kalk und Tonerde gebunden, in einem für Salzsäure leicht aufschließbaren Zustande. Wenn auch die Ursache der Erhärtung noch nicht aufgeklärt ist, so glaubt man doch, daß der Vorgang unter Bindung von Wasser und von freier Kieselsäure an Basen zu basischen Verbindungen vor sich geht.

Sämtliche Wassermörtel lassen sich einteilen in:

1. Puzzolane oder hydraulische Zuschläge,
2. Roman-Zemente,

---

[1]) C. Schoch, „Die Mörtelindustrie" in „Chem.-techn. Untersuchungsmethoden" von G. Lunge. Berlin 1899, 1, 599

3. Portland-Zemente,
4. Gemischte Zemente.

Da diese 4 Arten ganz gesonderten Herstellungen entstammen, ferner weil auch verschiedene Anforderungen an dieselben gestellt werden, so sollen dieselben im nachstehenden einzeln besprochen werden.

1. Puzzolan-Zemente. Es sind dieses solche Erzeugnisse, welche durch einfaches Vermischen von pulverförmigem Kalkhydrat mit natürlichen oder künstlichen, staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen, d. h. solchen Silikaten, in denen die Kieselsäure in für Salzsäure leicht aufschließbarer Form vorhanden ist, gewonnen werden. Von bei uns gewonnenen Zuschlägen ist besonders der in manchen Gegenden der Eifel gegrabene Tuffstein oder Traß zu nennen, welcher aus staubförmiger vulkanischer Asche durch Druck und Wasseraufnahme zu einem porösen aber festen Gestein gepreßt ist. Besonders geschätzt ist für die Puzzolanherstellung der blaue Tuffstein der Eifel. Von den künstlich gewonnenen Zuschlägen verwendet man seit einigen Jahren zur Herstellung von Puzzolan-Zement Schlacken aus Hochöfen mit 50—60 % Kieselsäure und 15—20 % Tonerde, welche wie Traß in Pulverform mit Kalkhydrat innig gemengt in den Handel gebracht werden; ebenso auch gemahlene Ziegelsteine, gebrannten Alaunschiefer und auch Asche von Braun- und Steinkohlen, überhaupt alle solche Abfallstoffe, welche die Kieselsäure in löslicher verbindungsfähiger Form oder als saure Silikate enthalten.

Die Untersuchung der Puzzolan-Zemente hat sich neben der Bestimmung des Kalkes (vergl. vorstehend unter „gebrannter Kalk") auf die Natur des Zuschlages zu erstrecken. Hochofenschlacke gibt sich beim Übergießen mit Salzsäure durch einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu erkennen. Braun- und Steinkohlenasche zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Alkalien aus; gemahlene Ziegelsteine hinterlassen beim Behandeln mit Salzsäure einen verhältnismäßig großen Rückstand usw.

2. Roman-Zement. Der Roman-Zement wird durch Brennen von tonhaltigen Kalkmergeln unterhalb der Sintergrenze und Zerkleinerung des gebrannten Gesteins bis zur Mehlform gewonnen.

Die Güte eines durch Brennen von Kalkmergel gewonnenen Roman-Zementes ist abhängig von dem richtigen Mischungsverhältnisse des in den Gesteinen enthaltenen Tones zum Kalk. Mergel, welche auf 100 Teile kohlensaures Calcium 20—25 Teile Ton,[1]) d. h. Silikatverbindungen der Tonerde, des Eisens und der Alkalien mit nicht wesentlichen Mengen groben Sandes enthalten, eignen sich zur Zementherstellung.

Wenn der Sand in staubfeinem Zustande vorhanden ist, so wird auch dieser beim Brennen aufgeschlossen, während grobkörniger Sand als schädlicher Ballast keinen Wert hat.

Die Untersuchung eines für die Roman-Zementherstellung in Aussicht genommenen Mergels hat sich a) neben der Bestimmung des Kalkes hauptsächlich zu richten auf diejenige der Tonerde, der Kieselsäure und des Sandes (siehe unter „Mergel und Kalksteine"), b) auf die Bestimmung des groben Sandes. Zur Bestimmung des groben Sandes werden 50 g Zement mit Salzsäure ausgekocht, dekantiert und der Rückstand einer Schlämmung (S. 6 u. ff.) unterworfen; es sollen nicht mehr als 3—5 % grobkörniger Sand vorhanden sein.

Neben der chemischen Untersuchung und der Schlämmung, aus denen man die Mengenverhältnisse der Bestandteile eines für die Zementherstellung in

[1]) Unter Ton versteht man alles in Salzsäure Unlösliche.

Aussicht genommenen Mergels erfahren kann, ist man zur Beurteilung der Brauchbarkeit auf die Brennprobe angewiesen. Es werden gegen 5 g des Rohstoffes bis zum vollständigen Verjagen der Kohlensäure bei allmählich steigender Hitze gebrannt, die Masse fein gemahlen, ein Teil wie gebrannter Kalk, auf lösliche Kieselsäure usw. (S. 712, No. 3 a) untersucht, ein anderer Teil dagegen mit Wasser zu Kugeln geformt; nach wenigen Minuten werden dieselben in Wasser gelegt und nun in bezug auf ihr Hartwerden im Wasser beobachtet. Der gebrannte Roman-Zement wird gestampft, gemahlen und durch ein Sieb, welches auf 1 qcm 18 Löcher besitzt, geschlagen.

Das spezifische Gewicht des gepulverten Zementes soll 2,723 betragen.

Nachstehend sei eine Untersuchung des vorzüglichen Kufsteiner Roman-Zementes nach Feichtinger mitgeteilt:

Kalk	55,78	Natron	1,06
Magnesia	1,62	Kieselsäure	22,53
Tonerde	8,90	Kohlensäure	1,46
Eisenoxyd	6,05	Schwefelsäure	1,85
Kali	0,75		

3. Portland-Zement. Als Portland-Zement bezeichnet man solche Wassermörtel, welche aus künstlichen Mischungen von Ton und Kalkstein durch Brennen bis zur Sinterung mit darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden.

Von den Rohstoffen sind weiche reine Kalksteine, wie hauptsächlich Kreide, Wiesenkalk, Marmor, sowie auch zerfallener Kalkschlamm verwendbar. Von den Tonen wählt man solche, die möglichst kieselsäurereich sind und nur wenig Sand enthalten. Bei Gegenwart von größeren Mengen Sand werden die Rohstoffe nach ihrer Zerkleinerung einer Schlämmung unterworfen; die in Klärbehältern abgesetzten Massen werden, nachdem sie bis zur Knetbarkeit von Wasser befreit sind, durch Rührvorrichtungen und Walzen auf das innigste gemischt und hieraus backsteinartige Kuchen geformt, welche, auf Hürden ausgelegt, in den lufttrocknen Zustand gebracht werden. Diese werden alsdann in geeignete Öfen bei allmählich gesteigerter Hitze bis zur Sinterung gebrannt und auf Mühlen zu staubfeinem Pulver gemahlen.

Die Rohstoffe sind so zu wählen, daß im gebrannten Zement auf 80 Äquivalente (1 Teil) SiO_2 210—230 Äquivalente (2,4—2,7 Teile) Ätzkalk und 15—25 Äquivalente (0,4—0,6 Teile) Tonerde + Eisenoxyd kommen.

Die chemische Untersuchung des Roman- und Portland-Zementes geschieht wie bei „gebrannter Kalk“ S. 112.

Zur Prüfung der Zemente auf Reinheit können außer dem spezifischen Gewicht (vergl. unter „physikalische Prüfung“ S. 116) nach W. und R. Fresenius[1]) Verfahren dienen, die zum Teil zwar nicht ohne Widerspruch geblieben sind, die aber immerhin gute Anhaltspunkte zur Beurteilung bieten und daher hier kurz mitgeteilt werden sollen.

a) Mit Wasser übergossen, darf keine wahrnehmbare Erwärmung der Masse auftreten.

b) Echter Zement soll in verdünnter Salzsäure sich vollständig oder doch ohne wesentlichen Rückstand lösen. (Eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und Auftreten eines Geruches nach Schwefelwasserstoff verrät einen Zusatz von Hochofenschlacke.)

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1884, 23, 175; 1893, 32, 433.

c) 2 g Zement, über der Bunsenschen Flamme geglüht, dürfen keinen über 3,4 % betragenden Gewichtsverlust aufweisen.

d) Alkalität: 1 g des fein gepulverten Zements wird mit einer Mischung von 30 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und 70 ccm Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln behandelt und 50 ccm des klaren Filtrats mit Normallauge zurücktitriert; aus der Differenz berechnet man die Alkalität für 1 g Masse. 1 g Zement soll nicht über 14,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure verbrauchen.

e) Verhalten zu Kaliumpermanganat: Das Verfahren beruht auf dem Vorhandensein von verhältnismäßig größeren Mengen Eisenoxydul und Schwefelverbindungen im Schlackenmehl, welches zur Verfälschung dem Zement zuweilen zugesetzt wird, während das in dem reinen Zement vorkommende Eisen größtenteils in der Oxydstufe vorhanden ist. 1 g des fein gepulverten Zements wird mit 150 ccm einer Mischung von 1 Teil verdünnter Schwefelsäure (vom spezifischen Gewicht 1,12) und 2 Teilen Wasser in der Kälte behandelt und Kaliumpermanganat-Lösung (etwa $^1/_{100}$ = 0,315 g in 1 l) bis zur Rotfärbung hinzugefügt; der Endpunkt wird für erreicht gehalten, wenn die Flüssigkeit einige Minuten lang rot bleibt.

Reiner Zement wird bis zur Oxydation 1 mg, aber niemals mehr als 2,8 mg Kaliumpermanganat gebrauchen, während nach zahlreichen Untersuchungen die Schlackensorten 44—75 mg gebrauchen.

Da die verschiedenen Portland-Zemente im allgemeinen nahezu gleiche Zusammensetzung haben, mag als Muster die Zusammensetzung des vortrefflichen Bonner Portland-Zementes hier angeführt werden:

Kalk	Magnesia	Kali	Natron	Tonerde	Eisenoxyd	Kieselsäure (SiO_2)	Kohlensäure	Schwefelsäure
57,18 %	1,32 %	0,58 %	0,70 %	9,20 %	5,12 %	23,36 %	1,90 %	0,64 %.

Die Schwankungen im Gehalt betragen:

Kalk 59—65 %, Magnesia 1—3 %, Alkalien Spur bis 3 %, Tonerde und Eisenoxyd 7—14 %, Kieselsäure (SiO_2) 20—26 %, Schwefelsäure (SO_3) Spur bis 2 %.

Der Gehalt an Magnesia soll nicht über 3 % betragen.

Die Güte und Brauchbarkeit eines Portland-Zementes hängt nicht allein von seiner chemischen Zusammensetzung ab, sondern auch ganz besonders von der Art des Brennens, indem durch zu kurzes und starkes Glühen ein Totbrennen eintritt, das eine vollständige Unbrauchbarkeit des Brandes zur Folge haben kann.

Bei Beurteilung eines Zementes ist neben der chemischen Untersuchung stets die chemisch-physikalische und die physikalische Untersuchung auszuführen.

Chemisch-physikalische Prüfung. Sehr häufig nehmen schlechte aber schnell bindende Zemente, die einen erheblichen Teil von kaustischem Kalk enthalten, sofort eine mittlere Festigkeit an, die sich jedoch später fortschreitend vermindert, so daß nach einiger Zeit ein vollständiges Zerfallen des verarbeiteten Zementes durch Treiben eintritt.

Um einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Treibens zu gewinnen, empfiehlt es sich, 30 g Zement mit 15 g destilliertem Wasser zu einer plastischen Masse anzurühren und diese in ein Reagenzröhrchen einzufüllen.

Heinzel fand, daß auf diese Weise beschickte Reagenzgläser, an der Luft belassen, bei Verwendung von gutem Zement in den ersten 4 Wochen nicht gesprengt werden; tritt das Zerspringen nach 14 Tagen ein, so hat man es mit einem an Kalk überreichen, treibenden Zement von zweifelhaftem Wert zu tun.

Physikalische Prüfung. a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Das nebenstehende, von Schumann empfohlene, 100—150 ccm fassende Kölbchen,

in welches mittels eines Glasschliffes ein 40 ccm fassendes, in $^1/_{10}$ ccm geteiltes Glasrohr eingesetzt wird, wird bis zum Nullpunkt mit Terpentinöl gefüllt; darauf bringt man mit Hilfe eines weiten Trichters durch das eingeteilte Rohr nach und nach 100 g des Zementes, schüttelt, um die Luft vollständig auszutreiben, den Apparat vorsichtig und wartet, bis der Zement sich so weit abgesetzt hat, daß der Flüssigkeitsstand genau abgelesen werden kann. Man erfährt auf diese Weise in der verdrängten Anzahl von Kubikzentimetern das Volumen des Zementes; man hat daher nur mit dieser Zahl in das Gewicht zu dividieren, um das spezifische Gewicht zu erhalten.

Echter Portland-Zement hat ein spezifisches Gewicht von mindestens 3,00 im ungeglühten und von mindestens 3,12 im geglühten Zustande, hydraulische Kalke von 2,44—2,55, Schlackenmehle von 2,87—3,01.

b) Zur Feststellung der Feinheit der Mahlung werden 3 Siebe von 4900, 2500 und 900 Maschen für 1 qcm, bezw. 70, 50 und 30 Maschen auf das laufende Zentimeter benutzt; bei der Prüfung werden 100 g Substanz angewendet. C. Schoch[1]) läßt bei Zement 1—2 % Rückstand auf 900 Maschen und 20 % Rückstand auf 4900 Maschen zu.

c) Die Bindekraft von Portland-Zement soll sowohl an reinem Zement wie auch durch Prüfung einer Mischung von Zement und Sand ermittelt werden. Ein Zement, welcher nach 7 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 6 Tage unter Wasser) eine hohe Festigkeit erlangt hat, darf ohne Bedenken als gut erachtet werden.

Zur Bestimmung der Festigkeitsverhältnisse sollte allein die Druckfestigkeit maßgebend sein. Da indes ein zu diesem Zweck brauchbarer Apparat verhältnismäßig viel kostet, ist man überein gekommen, die Zugfestigkeit für Beurteilung des Zementes als Merkmal anzunehmen. Zur Bestimmung der Zugfestigkeit ist ein Normal-Apparat mit Doppelhebel-Übersetzung von Frühling, Michaëlis & Co. allgemein im Gebrauch.

Fig. 18. Schumanns Pyknometer.

Guter, langsam bindender Portland-Zement soll, mittels dieses Apparates geprüft, auf 1 Gewichtsteil Zement mit 3 Gewichtsteilen Normalsand[2]) — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — mindestens eine Zugfestigkeit von 10 kg für 1 qcm haben. Die Probekörper müssen sofort nach der Entnahme aus dem Wasser geprüft werden.

Zemente, welche eine höhere Festigkeit haben als 10 kg für 1 qcm, gestatten in den meisten Fällen einen größeren Sandzusatz.

4. Gemischte Zemente. Mit diesem Namen sind solche Wassermörtel zu bezeichnen, denen zu ihrem Grundstoff irgend welche fremde Zusätze, beispielsweise Gips, Hochofenschlacke usw., gegeben sind. Die Natur des Zuschlages muß angegeben sein. Die Untersuchung dieser Klasse von Zementen richtet sich nach den angegebenen Gesichtspunkten auf ihre chemische Zusammensetzung und auf die Anforderung, welche an diese Mörtel gestellt werden.

---

[1]) G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1899, I, 649.

[2]) Der Normalsand wird dadurch gewonnen, daß man einen möglichst reinen Quarzsand wäscht, trocknet, durch ein Sieb von 60 Maschen für 1 qcm siebt und aus dem durchgefallenen Sande mittels eines Siebes von 120 Maschen für 1 qcm noch die feinsten Teile entfernt.

Tierische Entleerungen und Stallmist.

Tierische Entleerungen im frischen Zustande.

I. Harn.

Die im folgenden aufgeführten Untersuchungsverfahren beziehen sich zunächst auf den Harn der grasfressenden Tiere; sie sind jedoch großenteils auch auf den Harn der Fleischfresser und des Menschen anwendbar. Hinsichtlich der Begründung und besonderen Ausführung der Verfahren verweise ich hauptsächlich auf die bekannten Schriften von Henneberg und Stohmann: „Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer", Heft 1 (1860) und Heft 2 (1863), sowie „Neue Beiträge etc." 1870—72, ferner Neubauer: „Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns", neubearbeitet von H. Huppert und L. Thomas.

1. Das spezifische Gewicht des Harns wird entweder mit einem guten Aräometer (Urometer)[1]) oder, wenn die Ergebnisse noch genauer ausfallen sollen, durch direkte Wägung im Pyknometer oder auch durch die Westphalsche Wage (vergl. „Milch") ermittelt, wobei stets auch die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten ist und die Bestimmungen womöglich immer bei ziemlich gleicher, mittlerer Temperatur (15,5 ^{0}) vorzunehmen sind.

Das spezifische Gewicht des Harns schwankt im allgemeinen zwischen 1,010 und 1,040. Bei Anwendung des Urometers sind natürlich vorher alle Schaumblasen von der Oberfläche des Harns sorgfältig mittels Fließpapier usw. zu entfernen. Nach vorliegenden Beobachtungen entspricht ein Temperaturunterschied von 3 ^{0} ungefähr einem Grade des Urometers.

2. Die Gesamtmenge der Trockensubstanz findet man durch Verdampfen des Harnes in einem trocknen Luftstrome (am besten in einem Strome von reinem und trocknem Wasserstoffgas) bei 100 ^{0}. Man bedient sich hierbei passend eines tiefen Wasserbades, in dessen mittleren Teil eine quer durchgehende und an den Außenseiten etwas vorstehende Blechhülse eingelötet ist. Ein Porzellan- oder Platinschiffchen wird zu zwei Drittel mit reinen Glassplittern oder ausgeglühtem, feinem Quarzsand angefüllt, bei 100 ^{0} getrocknet und sorgfältig im zugekorkten Glasrohr gewogen; hierauf läßt man genau 2 ccm Harn (das Gewicht ergibt sich durch Wägung oder durch Multiplikation des Volumens mit dem spezifischen Gewicht) auf die Glassplitter fließen und schiebt das Schiffchen in ein hinreichend weites Glasrohr, welches in die Blechhülse des Wasserbades einpaßt. Das Glasrohr wird an dem einen Ende mit einem großen Chlorcalciumrohr verbunden und reicht mit dem anderen ausgezogenen und rechtwinklig umgebogenen Ende fast bis auf den Boden eines Glaskölbchens, in welchem titrierte Schwefelsäure sich befindet.

---

[1]) Sehr brauchbare Urometer und zu billigen Preisen sind vom Mechaniker Niemann in Alfeld bei Hannover zu beziehen.

Durch eine zweite Durchbohrung des Propfens ist das Kölbchen mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt, um fortwährend einen Luftstrom durch den Apparat ziehen zu können. Anstatt dieses Kölbchens kann man auch einen gewöhnlichen Säureapparat oder eine U-förmige Kugelröhre benutzen.

In den agrikulturchemischen Laboratorien benutzt man gewöhnlich den zuerst von Henneberg und Stohmann[1]) empfohlenen Apparat zum Trocknen im Wasserstoffstrome; dieser Apparat ist mit 6 (bezw. 12) Liebigschen Trockenröhren versehen und später von H. Weiske[2]) etwas abgeändert, sowie mit dem gewöhnlichen Dampftrockenschrank in zweckmäßige Verbindung gesetzt worden.

Es können hierzu auch die verschiedenen Vakuum-Trockenapparate verwendet werden.

Das Eintrocknen des Harnes wird in etwa 3 Stunden vollendet sein; man ermittelt den Rückstand durch Wägen, spült das im Abdampfrohr vielleicht sublimierte kohlensaure Ammon in das Kölbchen, entfernt die Kohlensäure durch Aufkochen der Flüssigkeit und titriert mit Natronlauge die im Kölbchen vorhandene nicht gesättigte Säure. Bei menschlichem, durch seinen Gehalt an saurem phosphorsaurem Natrium sauer reagierenden Harn kann man annehmen, daß das so gefundene Ammoniak von zersetztem Harnstoff herrührt; es wird daher durch Multiplikation mit der Zahl 1,7644 auf Harnstoff berechnet und der Trockenmasse zugezählt. Bei dem Harn grasfressender Tiere ist jedoch aus der Schwankung des beim Abdampfen sich entwickelnden und des direkt im Harn bestimmten Ammoniaks (s. unten) die Menge des im ersteren Falle etwa sich zersetzenden Harnstoffes zu ermitteln. Übrigens sind diese Ammoniakmengen meistens nur unbedeutend und können häufig ganz unberücksichtigt bleiben.

3. Die Menge der feuerbeständigen Salze oder den Aschengehalt des Harnes findet man, wenn man 50 ccm des letzteren in der Platinschale eindampft, den Rückstand vorsichtig verkohlt, die kohlige Masse mit Wasser auszieht, trocknet und dann vollständig verbrennt, was leicht stattfindet, wenigstens wenn man es mit dem Harn grasfressender Tiere zu tun hat; der wässerige Auszug wird mit der Asche der Kohle vereinigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in der Schale mit aufgelegtem Deckel schwach geglüht und gewogen.

In der so erhaltenen Asche wird die Kohlensäure bestimmt. Soll eine vollständige Aschenuntersuchung ausgeführt werden, so nimmt man eine entsprechend größere Menge Harn zum Veraschen. Die Untersuchung der Harnasche wird ebenso ausgeführt, wie die einer kieselsäurearmen Pflanzenasche, nur ist zu beachten, daß die Asche des frischen Harnes pflanzenfressender Tiere meist arm ist an alkalischen Erden und daher zur Bestimmung dieser Stoffe womöglich eine größere Menge Asche in Arbeit genommen werden muß. Von Phosphorsäure findet man im Harne der Wiederkäuer meist nur Spuren, im Harne der Schweine und oft auch der Kälber ist jedoch die Menge der Phosphorsäure eine größere.

4. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes werden 5 ccm Harn mit 5 ccm gesättigter (reiner, d. h. NH_3-freier) Oxalsäurelösung (zur Bindung des Ammoniaks) im Gemenge mit etwas ausgeglühtem und gepulvertem Gips in Hofmeisterschen Glasschälchen auf dem Wasserbade eingetrocknet, die trockne Masse samt Schälchen im Mörser zerdrückt, verlustlos in einen Glaskolben gebracht und nach Kjeldahl (vergl. unter „Düngemittel") verbrannt. Auch kann man direkt 5—10 ccm Harn in den Verbrennungskolben bringen, 20 ccm Schwefelsäure zusetzen, dann zuerst vorsichtig über kleiner Flamme das Wasser entfernen, hierauf stärker erwärmen und die Verbrennung wie üblich nach dem Verfahren von Kjeldahl zu Ende führen.

---

[1]) Henneberg und Stohmann, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, 2. Heft, S. 27 ff., 1763.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1874, 17, 31.

5. Das im Harn vorhandene fertig gebildete Ammoniak läßt sich durch Destillation des verdünnten Harns mit frisch gebrannter Magnesia und Auffangen des destillierenden Ammoniaks in titrierter Schwefelsäure (vergl. über Ammoniak-Bestimmung in „Düngemitteln") ermitteln.

Die Menge des fertig gebildeten Ammoniaks beträgt im frischen Rinderharne nach Boussingault 0,006—0,010 %, nach Rautenberg 0—0,009 % und verdient daher bei Untersuchungen über den Stickstoffkreislauf im Körper des Rindes kaum eine besondere Berücksichtigung. Im menschlichen Harn ist die Menge des Ammoniaks eine größere und zu 0,078—0,103 % gefunden worden.

6. Bestimmung des Harnstoffs. Das frühere v. Liebigsche Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs durch Titration mit salpetersaurem Quecksilber wird wegen seiner Umständlichkeit und der vielen Fehlerquellen kaum mehr angewendet, da der Harnstoff aus dem jetzt nach Kjeldahl leicht zu bestimmenden Gesamt-Stickstoff nach Abzug des Ammoniak- + Harnsäure- (bezw. Hippursäure-) Stickstoffs fast ebenso zuverlässig ermittelt werden kann. Ich beschränke mich daher darauf, nur die zugehörige Literatur anzuführen.[1])

7. Zur Bestimmung der Hippursäure und Harnsäure dampft man 200 ccm Harn im Wasserbade bis auf etwa 50 ccm ein, versetzt mit 20 ccm Salzsäure, erwärmt mäßig, läßt in der Kälte 48 Stunden stehen (am besten im Keller bei möglichst niedriger Temperatur), sammelt die ausgeschiedene rohe Hippursäure auf einem gewogenen möglichst kleinen Filter und wäscht mit kleinen Mengen möglichst kalten Wassers aus, bis die Flüssigkeit farblos abläuft und mit Silberlösung nur noch schwache Trübung gibt; hierauf wird bei 100° getrocknet und gewogen. Für je 6 ccm der vom Filter ablaufenden Flüssigkeit addiert man dem Löslichkeitsverhältnis der Hippursäure in kaltem Wasser entsprechend ($^1/_{600}$) = 10 mg zu dem direkt gefundenen Gewichte der Hippursäure hinzu. Die gewogene Hippursäure ist durch Verbrennen auf etwaigen Salzgehalt zu prüfen.

Diabetischen Harn läßt man vorher mit Hefe vergären, stark eiweißhaltigen Harn befreit man vorher durch Koagulation mit einigen Tropfen Salpetersäure von dem Eiweiß.

In derselben Weise wie die Hippursäure wird auch die etwa vorhandene Harnsäure mittels Salzsäure ausgeschieden, wobei man gewöhnlich für 100 ccm der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 g Harnsäure hinzurechnet. Um die hierbei in Lösung bleibende Harnsäure ebenfalls abzuscheiden, hat E. Salkowsky[2]) ein Verfahren vorgeschlagen, das jedoch mit dem oben angegebenen Lösungskoeffizienten nach Schwanert übereinstimmende Ergebnisse liefert. In dem Harn der Pflanzenfresser sind meist nur Spuren von Harnsäure vorhanden, die nicht berücksichtigt werden; in dem Harn der fleischfressenden und von gemischter Nahrung lebenden Tiere ist dagegen die Menge der Harnsäure gewöhnlich eine größere als die der Hippursäure. Um beide Säuren voneinander zu trennen, behandelt man das Gemenge wiederholt mit 83-grädigem Weingeist, welcher die Hippursäure leicht auflöst, während die Harnsäure darin fast unlöslich ist.

Bei der Harnsäurebestimmung muß ebenfalls etwaiges Eiweiß durch Koagulation entfernt werden; zuckerhaltiger Harn wird zuerst mit Bleiessiglösung gefällt, filtriert, das Filtrat mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt, der abfiltrierte Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtriert und das Filtrat alsdann mit Salzsäure versetzt.

---

[1]) Henneberg und Rautenberg, Ann. der Chemie und Pharm. **133**, 55.
Pfeiffer, Zeitschr. f. Biologie 1884, **20**, 550, 558.
Pflüger, Archiv f. die gesamte Physiologie 1887, **40**, 553—586.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1871, **10**, 243 und 1872, **11**, 234. Vergl. auch Schwanert, ebendaselbst 1872, **11**, 356.

8. Prüfung auf Eiweiß. a) In ein kleines, enges Reagenzgläschen läßt man einen Tropfen roter rauchender Salpetersäure einfließen und fügt dazu etwa 2 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,2). Auf dieses Säuregemisch schichtet man den durch Filtration geklärten Harn durch vorsichtiges Ausfließenlassen aus einem zweiten Reagenzgläschen oder aus einer Pipette. Ist Eiweiß vorhanden, so bildet sich an der Grenzschicht beider Flüssigkeiten eine nach oben und unten scharf begrenzte ringförmige Trübung. Täuschungen können in sehr konzentrierten Harnen durch Ausscheidung von Harnsäure, Hippursäure und Harnstoff entstehen. In diesen Fällen ist aber der Ring nur nach unten scharf abgegrenzt, nach oben dagegen verschwommen breiter.

b) Nachweis durch Kochhitze. Saurer Harn bedarf keines Zusatzes. Alkalischem Harn wird so viel Essigsäure zugesetzt, bis er bleibend sauer reagiert.

Der ursprünglich saure oder der mit Essigsäure angesäuerte Harn wird im Reagenzgläschen zum Sieden erhitzt und nach dem Kochen jedesmal, gleichgültig ob beim Kochen ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, mit etwas konzentrierter Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Entsteht im gekochten Harn ein flockiger, auch nach Zusatz von Salpetersäure bleibender Niederschlag, so ist die Gegenwart von Eiweiß erwiesen.

c) Man säuert den Harn reichlich mit Essigsäure an und setzt 2—3 Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu; bei Gegenwart von Eiweiß entsteht ein dichter weißer Niederschlag.

Soll das Eiweiß quantitativ bestimmt werden, so wird es nach (b) gefällt, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, mit diesem getrocknet und gewogen; oder der Niederschlag wird samt dem Filter nach Kjeldahl verbrannt, der gefundene Stickstoff nach Abzug des Stickstoffs des Filters durch Multiplikation mit 6,25 auf Eiweiß berechnet.

9. Wenn ferner im Harn Zucker enthalten ist und dieser bestimmt werden soll, so muß der Harn vor allem eiweißfrei sein; enthält er Eiweiß, so wird dieses zuerst nach 8. abgeschieden. Sodann verfährt man unter Anwendung der Fehlingschen Kupferlösung ganz in derselben Weise, wie im Abschnitt „Futtermittel“ unter „Zuckerbestimmung“ angegeben ist. Der zu untersuchende Harn ist hierbei so zu verdünnen, daß er höchstens $^1/_2$—1 % Zucker enthält; auch empfiehlt sich, stark gefärbten Harn vorher durch Tierkohle usw. zu entfärben, oder man entfärbt den Harn mit Tierkohle bezw. Bleiessig und polarisiert das wasserhelle Filtrat. Die Halbschattenapparate mit Kreisgradteilung zeigen im 200 mm-Rohr für 1 Grad Drehung = 0,94 % Traubenzucker an.

Bei qualitativer Prüfung auf geringe Mengen von Zucker ist der Harn mit Bleiessig zu entfärben oder wiederholt (4—5 mal) durch Tierkohle zu filtrieren; das wasserhelle Filtrat gibt dann eine ungleich bessere Zuckerreaktion mit der Fehlingschen Lösung, als der ursprüngliche Harn. Noch weit schärfer ist die Reaktion nach Seegen,[1]) wenn nach vollendeter Filtration die auf dem Filter befindliche Kohle mit wenig Wasser gewaschen und dieses Waschwasser (bei ursprünglich sehr gefärbten Harnen das zweite und dritte Waschwasser) zur Probe benutzt wird. Man kann den Harn auch nach van Ketel durch 4 ccm Phenolliquefact. und 15 ccm Bleiessiglösung auf 50 ccm Harn klären. Schließlich kann man auch nach Böttger in folgender Weise verfahren: Zur eiweißfreien Harnprobe setzt man einen reichlichen Überschuß einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium, hierauf eine kleine Menge basisch salpetersauren Wismutoxyds

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1872, 11, 355.

und kocht; enthält der Harn Zucker, so wird das weiße Wismutsalz unter Schwarzfärbung reduziert.

10. Freie und gebundene Kohlensäure: Zwei Proben frisch aufgefangenen Harns von je etwa 100 ccm werden, die eine mit einer reinen, die zweite mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Chlorbaryum versetzt, die Flüssigkeiten auf dem Dampfapparate bis nahe zum Kochen erhitzt, die Niederschläge auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und der Gehalt an Kohlensäure ermittelt.

11. Wenn auch Kohlenstoff und Wasserstoff in der organischen Substanz des Harnes bestimmt werden sollen, so geschieht dieses mittels der Elementaranalyse, indem man 10 ccm Harn im Gemenge mit feinem Quarzsand, welcher vorher mit Säuren ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist, oder im Gemenge mit präzipitiertem und geglühtem schwefelsauren Baryum verdampft, den Rückstand vollständig austrocknet und mit chromsaurem Blei gegen Ende der Behandlung im Sauerstoffstrome verbrennt.

12. Bestimmung des Chlors: 5—10 ccm Harn werden in einer kleinen Platinschale mit 1 g reinem kohlensauren Natrium (um etwaiges Chlorammonium in Chlornatrium und kohlensaures Ammon überzuführen und einen Verlust von Chlor zu verhüten) und 1—2 g chlorfreiem Salpeter im Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wird zuerst gelinde, später stärker bis zum Schmelzen erhitzt. Die verbleibende Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung in ein Becherglas gebracht und zu der alkalisch reagierenden Flüssigkeit so lange tropfenweise sehr verdünnte reine Salpetersäure hinzugegeben, bis eine schwach saure Reaktion eingetreten ist, die man alsdann durch eine Messerspitze voll gefällten kohlensauren Calciums wieder beseitigt. Das überschüssige kohlensaure Calcium filtriert man vor der Titration nicht ab, da es die Schärfe der Endreaktion durchaus nicht beeinträchtigt. Zu der Mischung setzt man ferner 2—3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von chromsaurem Kalium und titriert dann mit Silberlösung, bis eine deutlich rötliche Abstufung auch nach dem Umrühren bestehen bleibt. Die Silberlösung soll im Liter 18,469 g Silber enthalten, so daß ein Kubikzentimeter derselben 10 mg Chlornatrium oder 6,068 mg Chlor entspricht; sie darf keine Spur von freier Salpetersäure enthalten, muß also völlig neutral sein.

Man kann aber auch ebenso schnell das Chlor in der salpetersauren Lösung gewichtsanalytisch bestimmen.

13. Die etwa vorhandene Phosphorsäure kann man durch Titration mit Uranlösung ermitteln, sicherer ist jedoch die gewichtsanalytische Bestimmung in der Asche des Harns nach dem Molybdänverfahren (vergl. unter „Düngemittel").

Um die an Erden gebundene Phosphorsäure allein zu bestimmen, versetzt man je nach der Konzentration 100 oder 200 ccm des filtrierten Harns mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und läßt 12 Stunden stehen. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, unter Erwärmen in möglichst wenig Essigsäure gelöst, die Lösung bis auf 50 ccm verdünnt und nach Zusatz von 5 ccm der essigsauren Ammonlösung mit Uran titriert. Will man Kalk und Magnesia bestimmen, so löst man das Gemenge der Phosphate vor dem Glühen in möglichst wenig verdünnter Essigsäure auf, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages das phosphorsaure Magnesium durch Übersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak.

14. Schwefelsäure: 50 oder 100 ccm des filtrierten Harnes werden mit Salzsäure stark angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryumlösung gefällt. Man läßt die Flüssigkeit noch einige Stunden in der Wärme stehen und filtriert die klare Flüssigkeit ab. Den Niederschlag rührt man noch wiederholt in

heißem, etwas salzsäurehaltigem Wasser auf, läßt stets wieder absitzen, filtriert die klare Flüssigkeit und bringt den Niederschlag erst auf das Filter, wenn im Filtrat mit Schwefelsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen von dem Filter getrennt und geglüht (das Filter für sich verbrannt), nach dem Glühen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (um durch organische Substanz etwa zu Schwefelbaryum reduziertes schwefelsaures Baryum wieder in letzteres überzuführen) befeuchtet und nochmals geglüht, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, hierauf nach dem Erkalten des Tiegels gewogen.

15. Um den Schwefel, der vielleicht als solcher und nicht bloß als Schwefelsäure im Harne enthalten ist, zu bestimmen, werden 50 ccm Harn in einem geräumigen Silbertiegel mit einigen Stücken von reinem Ätzkali und etwas Salpeter versetzt, vorsichtig abgedampft, der Rückstand stark geglüht und darin die Gesamtmenge der Schwefelsäure ermittelt (vergl. auch unter „Tier- und Pflanzenasche").

II. Der Kot.

a) Allgemeine Untersuchung. Der Darmkot, zunächst der Pflanzenfresser, wird auf seine Bestandteile fast genau in derselben Weise untersucht und für die Untersuchung vorbereitet, wie die Grün- und Rauhfutterstoffe; ich verweise daher auf diesen Abschnitt, in welchem die betreffenden Untersuchungsverfahren ausführlich beschrieben sind. Nur hinsichtlich der Rohfaserbestimmung im Darmkot sei bemerkt, daß es wegen der reichlichen Beimengung von harzigen Gallenstoffen oft nötig ist, die Masse zuerst mit Weingeist auszukochen, bevor man dieselbe der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge usw. unterwirft. Auch ist zu beachten, daß mikroskopische Untersuchungen für die Beurteilung der mit dem Kot im unverdauten, jedoch oft mehr oder weniger veränderten Zustande aus dem Körper entfernten Futterbestandteile von großem Werte sind. Zu diesem Zwecke kann man eine Probe des zu untersuchenden Kotes in einem Beutel von feiner Leinwand unter kaltem Wasser längere Zeit kneten und drücken, bis das Wasser nicht mehr getrübt wird und aus dem Rückstand keine weiteren löslichen Stoffe in die Flüssigkeit übergehen. Der Bodensatz, welcher in der Flüssigkeit bei längerem Stehen derselben sich bildet, wird unter dem Mikroskop mit Hilfe von Jodtinktur auf etwa vorhandene Stärkemehlkügelchen und außerdem auf unlösliche und schwerlösliche Salze und sandige Beimengungen usw. untersucht; die filtrierte klare Flüssigkeit prüft man, ob sie vielleicht Zucker, gummiartige Stoffe, Milchsäure usw. enthält. Ebenso wird der ausgewaschene Rückstand im Leinwandbeutel, entweder sofort oder nachdem die harzigen Stoffe durch Behandlung mit Alkohol entfernt worden sind, unter dem Mikroskop untersucht, um Aufschlüsse über den Verlauf des Verdauungsvorganges im lebenden Tierkörper zu erhalten.

b) Bestimmung der Stoffwechselerzeugnisse im Kot. Dem Kot sind stets mehr oder weniger Stoffwechselerzeugnisse, besonders solche von Gallenbestandteilen herrührend, beigemengt. Diese verursachen daher bei der Berechnung der Verdauungs-Koeffizienten einen Fehler, indem letztere in Wirklichkeit höher sind, als sie sich aus Futter- minus Kotbestandteilen berechnen. Dieses trifft besonders für die stickstoffhaltigen Stoffwechselerzeugnisse zu, während die stickstofffreien dagegen zurücktreten und (bei etwa 1—3 % der Kottrockenmasse) vernachlässigt werden können.

Die stickstoffhaltigen Gallenbestandteile sind löslich in Äther (Dyslysin), in Alkohol (alle Bestandteile bis auf Dyslysin und Taurin) und in Wasser (in letzterem

das Taurin). Man unterwirft daher nach den früheren Weender Versuchen den Kot (lufttrocken) einer aufeinanderfolgenden Ausziehung mit Äther, Alkohol und Wasser, bestimmt in den Auszügen den Stickstoff und zieht diese Menge (die Summe) vom gesamten Kotstickstoff ab, um einen richtigeren Ausdruck für die wirklich unverdaute Stickstoff-Menge (das sog. Nukleïn) zu erhalten. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Ätherauszug und zum Teil auch Alkoholauszug noch stickstoffhaltiges Chlorophyll einschließt, das Wasser außer Taurin auch noch sonstige Stickstoffverbindungen löst, andererseits aber die in Form von Darmepithelien und Schleimstoffen mit ausgeschiedenen Stickstoffverbindungen durch diese Lösungsmittel nicht gelöst werden. E. Schulze und M. Märcker[1]) haben daher seinerzeit den Taurin-Gehalt in der Weise ermittelt, daß sie den Schwefelgehalt des wässerigen Auszuges bestimmten und daraus den Taurin-Gehalt berechneten. — Taurin enthält 25,60 % Schwefel und 11,2 % Stickstoff.

Th. Pfeiffer[2]) hat die Stutzersche Pepsinlösung zur Bestimmung der Stoffwechselerzeugnisse im Kot benutzt und verfährt dabei in ähnlicher Weise, wie später unter Futtermittel für die Bestimmung der verdaulichen stickstoffhaltigen Stoffe angegeben ist (vergl. auch weiter unter Stallmist). Indem man die auf diese Weise gelöste Stickstoffmenge vom Gesamt-Stickstoff des Kotes abzieht, erhält man den auf die Futterrückstände entfallenden unverdauten Stickstoff, bezw. durch Multiplikation mit 6,25 die unverdaute stickstoffhaltige Substanz, und indem man diese Menge von der im Futter verabreichten Menge stickstoffhaltiger Stoffe ($N \times 6{,}25$) abzieht, erfährt man die wirklich verdaute Menge Stickstoff.

Selbstverständlich sind die auf diese Weise berechneten Verdauungs-Koeffizienten — Futterstickstoff dividiert in verdauten Stickstoff — mehr oder weniger wesentlich höher, als wenn die stickstoffhaltigen Stoffwechselerzeugnisse nicht berücksichtigt werden, und müssen die bis jetzt berechneten Verdauungs-Koeffizienten für stickstoffhaltige Substanz, bei welchen die Stoffwechselerzeugnisse außer acht gelassen wurden, als mehr oder weniger zu niedrig bezeichnet werden. Indes müssen die im Kot ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Stoffwechselerzeugnisse auf irgend eine Weise durch die stickstoffhaltigen Bestandteile des Futters wieder ersetzt werden, und wenn das bisherige Verfahren, aus Futterstickstoff minus Kotstickstoff den Verdauungs-Koeffizienten zu berechnen, nicht richtig ist, insofern in Wirklichkeit von dem Futterstickstoff mehr verdaut worden ist, so erfahren wir doch aus der einfachen Differenz Futterstickstoff minus Kotstickstoff die in dem Organismus wirklich verbliebene und nutzbar gemachte stickstoffhaltige Substanz, und mit dieser muß der praktische Landwirt einerseits für die Erzeugung von Körpermasse, andererseits für die Stickstoffgewinnug im Dünger rechnen.

Der Stallmist.

Bei der Untersuchung des Stallmistes[3]) wird der in Wasser lösliche und unlösliche Teil jeder für sich der Untersuchung unterworfen, weil man bei der Probenahme beide Teile voneinander getrennt erhält, und weil es für die Beurteilung des Stallmistes von Wert ist, die Mengen der beiden Stoffe genau kennen zu lernen.

---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1871, **19**, 49.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1886, **10**, 561 und Journ. f. Landwirtschaft 1886, **34**, 425; Landw. Versuchs-Stationen 1901, **55**, 129.

[3]) Als Beispiel einer ausführlichen Untersuchung von Stallmist sei verwiesen auf E. Wolffs Abhandlung: „Beobachtung über das chemische Verhalten des Stallmistes bei längerer Aufbewahrung" in Landw. Versuchs-Stationen **1**, 123—146.

Um sich eine Durchschnittsprobe des Stallmistes zu verschaffen, kann man das folgende Verfahren, welches auch dem von G. Kühn[1]) angewendeten entspricht, in Anwendung bringen.

1. Probenahme. Ein größerer Düngerhaufen, aus welchem eine Mittelprobe gewonnen werden soll, wird zunächst zur Hälfte und bis zur ganzen Tiefe abgestochen und sodann mittels eines sog. beiderseitig scharfen Torfmessers ein etwa $^1/_3$ m breiter Streifen von der senkrechten Wand von oben nach unten und der ganzen Länge oder Breite nach möglichst scharf abgenommen. Die so gewonnene Masse bringt man unter Zerteilung der vorhandenen Klumpen und möglichst gleichförmiger Mischung in einen kleineren flachen, regelmäßig viereckigen und etwa $^2/_3$ m mächtigen Haufen, läßt das Ganze zusammenstampfen und schlägt mit Hilfe eines scharfen Beiles über Kreuz oder nach der Diagonale $^1/_3$ m breite Streifen heraus. Auf solche Weise erhält man eine ziemlich sichere Mittelprobe.

Wenn bei Fütterungsversuchen mit einer geringen Anzahl von Tieren der gewonnene Mist unter den letzteren liegen bleibt, also zu einer mehr oder weniger mächtigen Schicht sich ansammelt, so muß man einige Tage vor der Beendigung des Versuches das Einstreuen unterlassen, dagegen die ausgeschiedenen Exkremente gleichmäßig über den ganzen Stand verteilen. Man erreicht dadurch, daß auch die obere Schicht des Mistes gut zertreten wird und ihre strohige Beschaffenheit verliert. Behufs der Probenahme wird sodann durch Einhacken mit dem Beile ein dem ganzen Stand diagonal durchsetzender Streifen (15—32 cm breit) bis auf den Boden von dem übrigen Miste losgetrennt.

Das Ausstechen einer Säule aus dem Düngerhaufen kann aber nach Th. Pfeiffer[2]) durch Auspressen von Flüssigkeit aus der zu entnehmenden oder auch in die zu entnehmende Probe einen Fehler bedingen.

Th. Pfeiffer sucht diesen Fehler dadurch zu vermeiden, daß er von tunlichst viel (etwa 30) Stellen des Misthaufens kleinere Proben (bis zu etwa 25 kg im ganzen) in eine Blechwanne werfen, in dieser gründlich mit den Händen zerzupfen und mischen läßt. Aus dieser gemischten Masse wird dann eine kleinere Durchschnittsprobe für die Untersuchung entnommen. Oder es werden, um einen Verlust an Ammoniak[3]) zu vermeiden, z. B. beim Ausmisten, fortwährend kleine Mengen des Mistes in bereitstehende Fässer geworfen und sofort aus einem Gefäß, dessen Gewicht mit Inhalt vorher festgestellt war, mit verdünnter Schwefelsäure[4]) besprengt, die Menge des Zusatzes durch Zurückwägen der Flasche ermittelt und diese später bei der Umrechnung berücksichtigt. Aus der mit Schwefelsäure besprengten, etwa 100 kg betragenden Masse wird dann, wie vorhin, die kleine Mittelprobe gebildet.

Fr. Holdefleiß[5]) verfährt bei der Probenahme in ähnlicher Weise:

Der aus dem Stalle herausgeschaffte Mist wird sofort auf Wagen geladen, deren Taragewicht bestimmt war, um mit demselben auf einer großen Brückenwage gewogen zu werden. Beim Aufladen mit Gabeln werden während des ganzen Verlaufs desselben gleichmäßig nach und nach einzelne Gabeln voll des Düngers in eine gut schließende Kiste, welche vorher tariert und aus festen, glatt gehobelten Brettern hergestellt ist, gegeben. Sobald die Wagen mit dem für einen Haufen bestimmten Mist beladen sind, werden dieselben gewogen und zu gleicher Zeit auch die Durchschnittsprobe mit der Kiste, so daß

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1869, 12, 123 ff.

[2]) Arbeiten d. Deutschen Landw.-Gesellsch. 1902, Heft 73, S. 12.

[3]) Die Verluste an Ammoniak durch Verdunstung sind aber nach früheren Versuchen von Hellriegel, Jentys u. Verf. (vergl. J. König, Stickstoffvorrat 1893, 3. Aufl., S. 85) nur unwesentlich, was auch von Th. Pfeiffer bestätigt wird.

[4]) Statt der Schwefelsäure kann man nach Pfeiffer (Landw. Versuchs-Stationen 1896, 46, 1) wenigstens bei Harn auch Weinsäure nehmen, wodurch ein Verlust von Nitrat-Stickstoff vermieden wird.

[5]) Fr. Holdefleiß, Untersuchungen über den Stallmist, Breslau 1883. S. 74.

die entnommene Durchschnittsprobe im Augenblick der Gewichtsbestimmung denselben Feuchtigkeitszustand besitzt, wie der in den betreffenden Haufen kommende Dünger. Die betreffenden Durchschnittsproben wogen in den Holdefleißschen Versuchen am Ort der Entnahme in der Regel etwa 40 kg. Unmittelbar vor der Inangriffnahme der Untersuchung wurde die Probe von neuem genau gewogen und der etwaige Feuchtigkeitsverlust zwischen beiden Wägungen bei Berechnung der Ergebnisse selbstverständlich berücksichtigt. Nach dem erneuten Wägen der betreffenden Probe wird dieselbe auf glatter reiner Unterlage ausgeschüttet und möglichst schnell zerteilt. Dann wird von dieser ganzen großen Probe eine kleinere Durchschnittsprobe von 3000—5000 g Gewicht entnommen und der Rest genau gesammelt und gewogen, um etwaige neue Wasserverdunstungen berücksichtigen zu können. Die neuere kleinere Probe wird genau gewogen, mit einer bestimmten geringen Menge verdünnter Schwefelsäure fein besprengt, um den Verlusten von Ammoniak während des Trocknens vorzubeugen, und endlich im Trockenschrank bei 50—60° so lange getrocknet, bis sie sich pulvern läßt; sie besitzt dann noch 8—10% Feuchtigkeit. Die getrocknete Probe wird, nachdem sie wieder einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, ihrer ganzen Masse nach vollständig gemahlen. Einzelmengen dieses innig gemengten Pulvers dienen zu den chemisch-analytischen Bestimmungen.

2. Verarbeitung der Probe nach G. Kühn. Eine große abgewogene Mittelprobe wird mit etwa dem dreifachen Gewicht Wasser übergossen, alles durcheinandergerührt und über Nacht stehen gelassen. Man gießt die Flüssigkeit durch ein genügend großes Koliertuch, übergießt den Rückstand nochmals mit einer gleichen Menge Wasser, rührt um und läßt eine Zeit lang stehen. Nachdem man wieder koliert hat, läßt man den Rückstand auf dem Koliertuche gut abtropfen, sodann an der Luft trocknen. Die beiden Flüssigkeiten werden tüchtig gemischt, zum Absetzen stehen gelassen, die klare Flüssigkeit abgehebert und der Rest derselben von dem Bodensatz durch Filtration abgetrennt. Die so erhaltene klare und gut gemischte gesamte Flüssigkeit wird gewogen.

Der auf dem Filter verbliebene und getrocknete Rückstand wird zu den lufttrocknen festen Bestandteilen der Mistprobe gegeben und ebenfalls diese ganze Menge gewogen.

Die ursprüngliche gewogene Mistprobe ist nunmehr in 2 Teile zerlegt:

A. Spülwasser und
B. abgespülte Spreu usw.

Der Teil B wird nach dem Abtrocknen an der Luft gewogen, durch ein Häckerlings-Sieb geschlagen und so die vorhandenen Strohteile (a) von den bröckligen und halbpulverigen Resten der Kotentleerungen (b) getrennt; letztere werden durch Zerreiben noch etwas gleichförmiger gepulvert. Das Stroh (a) läßt man auf einer Häckselbank ganz fein schneiden und nimmt davon, sowie von b eine dem Verhältnis a : b entsprechende Probe. Auf solche Weise erhält man auch von B eine richtige Durchschnittsprobe. Diese wird bei 60—70° weiter getrocknet, abermals gewogen und sodann in einer geeigneten Mühle aufs feinste zerkleinert.

Unter Umständen kann der Teil B nach dem Abtrocknen an der Luft und nach dem Wägen auch direkt zu Häcksel geschnitten, letzterer gehörig gemischt und hiervon ein Teil zum Vortrocknen bei 60—70° usw. genommen werden. In der gemahlenen lufttrocknen Substanz wird der letzte Rest Wasser durch Trocknen bei 105—110° bestimmt und der Wassergehalt der ursprünglichen Probe berechnet, wie dieses unter „Grünfutter“ unter Abschnitt „Futtermittel“ angegeben ist.

Die nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen beiden Teile des Stallmistes, welche also einerseits die in Wasser löslichen (A), andererseits die unlöslichen Stoffe (B) enthalten, werden jeder für sich der chemischen Untersuchung unterworfen.

A. Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit.

Die wässerige Düngerlösung ist, wenn eine vollständige Untersuchung derselben beabsichtigt wird, in folgender Weise zu behandeln:

1. Von 300—600 g der Flüssigkeit (50—100 g des feuchten Mistes entsprechend) wird etwa ein Drittel unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln abdestilliert und das hierbei sich verflüchtigende Ammoniak in einer Vorlage mit titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird sodann mit Wasser und 1—2 g frisch gebrannter Magnesia versetzt, abermals ungefähr ein Drittel abdestilliert, unter Auffangen des Destillates in vorgelegter titrierter Schwefelsäure und durch Zurücktitrieren das ursprünglich fester gebundene Ammoniak ermittelt.

2. Salpetersäure pflegt im Stallmist in kaum nennenswerter Menge vorhanden zu sein; falls eine Bestimmung wünschenswert erscheint, verfährt man nach dem Verfahren von Schlösing oder besser nach demjenigen von Th. Pfeiffer (vergl. unter „Düngemittel").

3. Zur Bestimmung der Gesamtmenge des Stickstoffes engt man 200 ccm der Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Phenolschwefelsäure direkt im Glaskolben erst auf dem Wasserbade oder direkt über ganz kleiner Flamme ein, bis das überschüssige Wasser verdunstet ist, und verbrennt zuletzt unter Zusatz von mehr Phenolschwefelsäure nach dem Verfahren von Kjeldahl.

4. Zur Bestimmung der fertig gebildeten Schwefelsäure übersättigt man 200 g der Lösung mit Salzsäure, erwärmt, filtriert, wenn eine Ausscheidung erfolgt, und fällt wie gewöhnlich mit Chlorbaryum in der Kochhitze. Der abfiltrierte, gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und geglüht, sodann mit etwas Salpetersäure angefeuchtet und wieder eingetrocknet, hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt, abermals abfiltriert und nach dem Trocknen, Glühen usw. gewogen (vergl. unter „Untersuchung der Pflanzenasche").

5. Der Rest des wässerigen Düngerauszuges (4—5000 ccm) wird in einer Schale auf dem Dampfbade bis zur Trockne eingedampft, die Gesamtmenge des Rückstandes gewogen und hiervon einzelne Teile in folgender Weise verwendet:

a) In 2—3 g des Rückstandes ermittelt man durch Trocknen bei 110° die noch vorhandene Feuchtigkeit und verbrennt hierauf bei möglichst schwacher Hitze die organische Substanz, um den Gehalt an Gesamtasche zu finden. In der so gewonnenen Asche wird die Kohlensäure bestimmt (S. 15); die Differenz ergibt die Menge der Reinasche. Wenn zur Zersetzung der „Rohasche" für die Kohlensäure-Bestimmung reine Salpetersäure benutzt worden ist, so kann die abfiltrierte Flüssigkeit auch zur Bestimmung des Chlors dienen, dessen Menge jedoch auf andere Weise (vergl. c) kontrolliert werden muß.

b) Weitere 2—3 g der nicht veraschten Substanz werden zur Bestimmung der fertig gebildeten Kohlensäure verwendet.

c) Die Gesamtmenge des Schwefels neben der fertig gebildeten Schwefelsäure, der ganze Gehalt an Chlor, sowie die Phosphorsäure werden am besten in der Weise ermittelt, daß 2—3 g des trocknen Rückstandes nach dem Pulvern anteilweise mit einem Silberspatel in eine in einem Silbertiegel befindliche Schmelze von 6—8 Gewichtsteilen Ätzkali und $^1/_2$ Gewichtsteil Salpeter unter fortwährendem Umrühren eingetragen und die ganze Masse zuletzt durch stärkeres Erhitzen weißgebrannt wird, was ohne Schwierigkeit zu bewirken ist. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgeweicht und mit reiner Salpetersäure übersättigt. Wenn alles gelöst ist, bringt man auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt nun 3 aliquote Teile.

α) In dem einen Teil bestimmt man Chlor, indem man, wenn nötig, zuerst filtriert und in der heißen Flüssigkeit mit Silbernitrat fällt, so lange im Kochen erhält, bis sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat, dann rasch filtriert, mit heißem, destilliertem Wasser auswäscht und nach dem Trocknen das Chlorsilber im Porzellantiegel glüht und wägt (vergl. unter „Untersuchung der Pflanzenasche").

β) Den zweiten Teil bringt man in einer Porzellanschale zur Trockne, dampft einmal mit Salzsäure zur Trockne ab, erhitzt eine halbe Stunde im Luftbade und scheidet auf diese Weise die Kieselsäure ab. Alsdann wird mit heißer, verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Von der so gefundenen Schwefelsäure ist die fertig gebildete (vergl. 4.) abzuziehen und der Rest auf Schwefel in organischer Verbindung zu berechnen.

γ) Im dritten Teil scheidet man ebenfalls durch Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure ab, nimmt dann jedoch mit Salpetersäure auf und bestimmt, nachdem man filtriert und ausgewaschen hat, im Filtrat die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren (vergl. unter „Düngemittel").

d) Der Rest des trocknen Düngerauszuges wird unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln (s. Darstellung der Pflanzenasche) verbrannt und von der Asche werden etwa 3 g zur Bestimmung von Kieselsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron benutzt, wobei man ganz dieselben Verfahren anwendet, wie sie für die Untersuchung einer an Kieselsäure armen Pflanzenasche weiter unten angegeben sind.

B. Untersuchung des festen Anteiles.

Der in Wasser unlösliche Teil des Stallmistes ist, nach dem Trocknen und gleichförmigen Zerkleinern der Masse, in ähnlicher Weise der chemischen Untersuchung zu unterwerfen, wie der lösliche Teil.

1. Wasser. In 5—10 g der Masse wird durch Trocknen bei 105—110° die noch vorhandene Feuchtigkeit und daraus, wie bereits bemerkt, der Feuchtigkeitsgehalt der zuerst nach dem Auswaschen an der Luft getrockneten Masse in der bei „Grünfutter" unter Abschnitt „Futtermittel" angegebenen Weise berechnet.

2. Asche. Die oben zur Wasserbestimmung benutzten 5—10 g können durch vorsichtiges Verbrennen zur Gesamtasche-Bestimmung dienen.

Die so erhaltene Asche dient auch zur Ermittelung des etwaigen Kohlensäuregehaltes, sowie des Chlors, wenn letzteres vielleicht in geringer Menge zugegen ist. Außerdem kann man die sandigen Beimengungen bestimmen, indem man den in Salpetersäure unlöslichen Teil der Asche mit kohlensaurem Natrium und etwas Natronlauge auskocht, damit fast bis zur Trockne eindampft, hierauf den Rückstand mehrmals mit heißem Wasser auswäscht und nach dem Glühen wägt. Die Behandlung des in Säuren unlöslichen Rückstandes in gewöhnlicher Weise mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium genügt oft nicht, um die Gesamtmenge der Kieselsäure von den sandigen Bestandteilen der Asche zu trennen. Jedoch muß man beachten, daß von der Natronlauge manchmal auch etwas tonige Masse gelöst wird; es ist daher zu empfehlen, die Lösung nach der Abscheidung der Kieselsäure noch auf Tonerde zu prüfen.

3. Stickstoff. Zur Bestimmung des hier nur in organischer Verbindung vorhandenen Stickstoffs werden 1—2 g der Masse nach Kjeldahl verbrannt (vergl. unter „Künstliche Düngemittel").

4. Schwefel. Die Menge des organisch gebundenen Schwefels ist in derselben Weise zu ermitteln, wie oben unter A. 5. c angegeben wurde. Man verwendet hierzu 3—4 g der fein gepulverten Masse. Fertig gebildete Schwefelsäure wird so gut wie gar nicht vorhanden sein und bleibt daher unberücksichtigt.

5. Aschen-Bestandteile. Eine weitere, ebenfalls genau abgewogene Menge von 50—100 g wird zunächst langsam und bei möglichst niedriger Hitze in einer Platinschale verkohlt, sodann die kohlige Masse mit einer konzentrierten Lösung von Ätzbaryt durchfeuchtet und nach dem Eintrocknen bei erhöhter Temperatur vollständig verascht. Im übrigen ist bei der Darstellung und chemischen Untersuchung der Asche ganz ebenso zu verfahren, wie bezüglich der kieselsäurereichen Pflanzenasche vorgeschrieben ist (siehe unter „Pflanzenasche").

C. Berechnung der Ergebnisse auf ursprünglichen Stallmist.

Die so für den flüssigen Teil A und den strohigen Teil B gefundenen Ergebnisse müssen auf den ursprünglichen Gesamtstallmist umgerechnet werden.

1. Gesamtwassergehalt. Den gesamten Wassergehalt bezw. Trockensubstanzgehalt des Stallmistes erfährt man, indem man den Trockenrückstand der wässerigen Düngerflüssigkeit A (nach A. 5. a) unter Hinzurechnung des nach A. 1. bestimmten flüchtigen kohlensauren Ammons zu dem Trockensubstanzgehalt des gesamten strohigen Anteils B (a + b), vergl. unter 2. „Verarbeitung der Probe" S. 126, hinzuaddiert und mit der angewendeten Menge des Gesamtstallmistes in diese Summe dividiert.

Beispiel.[1]) Gewicht der Gesamtprobe Stallmist 110,9 kg. Nach Einweichen in Wasser beträgt das Gewicht 310,5 kg, das der abgespülten und ausgepreßten Streu (B) unmittelbar nach Beendigung des Auspressens 104,0 kg; daher ist das Gewicht der Düngerflüssigkeit A = 310,5 — 104,0 = 206,5 kg.

Sind in der Düngerflüssigkeit A gefunden:

1. gelöste Stoffe überhaupt 3,90 % { a) 1,295 % Mineralstoffe, b) 2,605 % organische Stoffe,

2. flüchtiges Ammoniak 0,0302,

so beträgt die Trockensubstanz 3,9302 %

und die absolute Gesamt-Trockensubstanz in derselben $\frac{3,9302 \times 206,5}{100} = 8,1150$ kg.

Der Rückstand B wiegt nach dem Abtrocknen an der Luft 23,74 kg; durch Absieben gewinnt man

a) 11,79 kg strohige Teile mit 81,64 % Trockensubstanz = 9,62 kg Trockensubstanz.
b) 11,95 kg bröcklige Masse mit 80,72 „ „ = 9,645 „ „

Wir haben daher in 110,9 kg ursprünglichem Stallmist:

		Trockensubstanz
In der Düngerflüssigkeit A		8,1159 kg
Im festen Teil B	a) strohige Teile	9,6200 „
	b) bröcklige Masse	9,6450 „
	Summa	27,3809 kg

= 24,69 % Trockensubstanz oder 75,31 % Wasser.

2. Andere Bestandteile. Dieselben berechnen sich in derselben Weise.

Von dem festen Teile B (a und b) des Mistes werden nach dem Zerschneiden des strohigen Anteiles a kleinere Proben im Verhältnis von 11,79 : 11,95 abgewogen, gemischt, erst bei 60—70° vorgetrocknet, gemahlen und die gemahlene Masse in vorstehender Weise weiter untersucht. Angenommen, diese Mischung von B hat ergeben:

	Lufttrocken	Wasserfrei	Also in der Gesamt-Trockensubstanz
Wasser	7,65 %	—	9,62 + 9,645 = 19,265 kg.
Stickstoff	0,243 „	0,263 %	0,0507 kg.
Mineralstoffe	2,230 „	2,410 „	0,3653 „
Phosphorsäure	0,246 „	0,267 „	0,0504 „
Kali	0,051 „	0,055 „	0,0106 „

[1]) Vergl. G. Kühn, Landw. Versuchs-Stationen 1869, 12, 124.

Ferner sollen gefunden sein für die Düngerflüssigkeit A:

	Proz.	Also in 206,5 kg Düngerflüssigkeit
Lösliche Mineralstoffe	1,295	2,6742 kg.
Gesamtstickstoff	0,232	0,4791 „
Davon flüchtiges Ammoniak	0,0302	0,0624 „
„ gebundenes „ „	0,0121	0,0250 „
„ Salpetersäure	0,0089	0,0184 „
Phosphorsäure	0,109	0,2251 „
Kali	0,312	0,6443 „

Es sind demnach enthalten:

	In 110,9 kg des untersuchten Stallmistes kg	Also im natürlichen Stallmist %
Wasser	83,5191[1])	75,31
Oder Trockensubstanz	27,3809[2])	24,69
Mineralstoffe (A + B)	3,0395	2,74
Organische Stoffe (aus der Differenz)[3])	24,3414	21,95
Gesamtstickstoff (A + B)	0,5298	0,478
Davon im ganzen löslich (A)	0,4791	0,432
„ flüchtiges Ammoniak (A)	0,0624	0,055
„ gebundenes Ammoniak (A)	0,0250	0,023
„ Salpetersäure (A + B)	0,0184	0,017
Phosphorsäure (A + B)	0,2755	0,248
Kali (A + B)	0,6549	0,591

Das vorstehende Verfahren zur Untersuchung des Stallmistes, ihn durch Behandeln mit Wasser in 2 Teile (A flüssigen Anteil und B strohige Masse) zu zerlegen, ist sehr umständlich und zeitraubend. Es läßt sich indes, wenn Stroh zur Einstreu gedient hat, kaum umgehen, weil es schwer hält, das Stroh so zu zerkleinern, daß durch Anwendung kleinerer Mengen Mist eine hinreichend gute Durchschnittsprobe erhalten wird. Wenn Torfstreu, Strohabfälle oder zerkleinertes Stroh zur Einstreu verwendet worden ist, oder wenn der Stalldünger in stark verrottetem Zustande sich befindet, dann kann man ihn auch direkt in Untersuchung nehmen, weil sich alsdann durch Ausstechen von größeren Würfeln und durch Zerhacken dieser Einzelproben mit einem Hackemesser oder Beil oder scharfen Spaten in einem entsprechend großen Bottich der Stalldünger so weit zerkleinern läßt, daß auch kleinere Proben von 1000—2000 g einem guten Durchschnitt entsprechen. Man verfährt dann in folgender Weise:

a) Bestimmung des Wassers und flüchtigen Stickstoffs. Etwa 1000—2000 g des sehr fein zerhackten Düngers werden in flachen Porzellanschalen bei 50—60° vorgetrocknet, zurückgewogen, gemahlen und wie bei „Grünfutter“ unter „Futtermittel“ weiter auf Gehalt an Wasser, Asche usw. untersucht.

Eine zweite Menge, etwa 200—300 g des sehr fein zerhackten Düngers, gibt man in eine geräumige Flasche und bestimmt darin, wie vorstehend S. 127 angegeben ist, den flüchtigen Ammoniak-Stickstoff. Diese Menge wird der gefundenen Trockensubstanz zugezählt.

In derselben Probe kann man nach Zusatz von Wasser und gebrannter Magnesia das gebundene Ammoniak nach S. 142 bestimmen.

[1]) 110,9 — (8,1159 + 9,6200 + 9,6450) = 110,9 — 27,3809 = 83,5191 kg.

[2]) Trockensubstanz von A + B (a und b) = 8,1159 + 9,6200 + 9,6450 = 27,3809 kg.

[3]) 27,3809 — 3,0395 = 24,3414 kg.

b) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs. Von der tunlichst zerkleinerten Masse werden etwa 200 g oder mehr abgewogen und diese nach und nach mit der zu der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl verwendeten Schwefelsäure in einer Porzellanschale mit einem Pistill leicht verrieben. Schale + Pistill sind vorher gewogen. Man trägt unter fortwährendem Rühren den abgewogenen Mist anteilweise ein, indem man jedesmal wartet, bis der eingetragene Anteil zu einem flüssigen Brei zergangen ist, was bei der starken Erwärmung leicht von statten geht. Auf 200 g Mist sind etwa 150—200 ccm Schwefelsäure erforderlich. Sind merkliche Mengen Salpetersäure vorhanden, so wendet man zur Hälfte Phenolschwefelsäure an (vergl. unter „Düngemittel" Salpetersäure-Bestimmung S. 141). Nach dem Erkalten der dickflüssigen, breiigen Masse wird zurückgewogen und nun von der Masse unter gehörigem Umrühren mit einem Porzellanlöffel 20—40 g, etwa 2—3 g Düngertrockensubstanz entsprechend, in den zu den Stickstoffbestimmungen dienenden Kolben abgewogen. Die Wägung kann auf einer Wage ausgeführt werden, die noch 0,1 g genau angibt; eine größere Genauigkeit ist bei der großen verwendeten Menge Substanz nicht erforderlich. Man gibt dann noch etwa 10—15 ccm Kjeldahl-Schwefelsäure (bezw. Phenolschwefelsäure) und Quecksilber hinzu, erhitzt erst mit kleiner Flamme, bis alles Wasser verdunstet ist, und schließlich in üblicher Weise mit starker Flamme, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Sind z. B. 200 g Stallmist verwendet und beträgt das Gewicht der dickflüssigen, breiigen Masse 650,55 g, so entspricht 1 g der letzteren = 0,3074 g Stallmist; sind von der breiigen Masse 21,25 g abgewogen, entsprechend 21,25 × 0,3074 = 6,5322 g Stallmist, und sind hierin 0,02818 g Stickstoff gefunden, so enthält er 0,431 % Gesamtstickstoff.

Die Stickstoff-Bestimmungen in der dickflüssigen, breiigen Masse fallen stets sehr genau übereinstimmend aus.

Der Gesamtstickstoffgehalt des Stallmistes aber ist für die Düngewirkung des Stallmistes allein nicht entscheidend. Die Hoffnung, daß dieses von dem pepsinlöslichen Stickstoff im Stallmist gesagt werden könne, hat sich nach den bisherigen Untersuchungen von Th. Pfeiffer und O. Lemmermann[1]) ebenfalls nicht erfüllt; da jedoch hierbei die Bestimmung des pepsinlöslichen Stickstoffs nach der Selbstzersetzung einen Anhalt für die Beurteilung der spezifischen Wirkung bezw. Nichtwirkung einiger zu Versuchen benutzten Stallmistsorten gegeben hat, so möge das von Th. Pfeiffer und O. Lemmermann benutzte Verfahren hier kurz angegeben werden:

Die Bestimmung des pepsinlöslichen Stickstoffs geschah stets in der bei 55—60° getrockneten (100 g) und dann feingemahlenen Mistprobe, indem je 2 g nach dem in Möckern ausgearbeiteten Verfahren mit 500 ccm Pepsinlösung 48 Stunden bei Bluttemperatur behandelt wurden (s. unter „Futtermittel"). Zur Feststellung des Einflusses der „Selbstzersetzung" auf den Gehalt an pepsinlöslichem Stickstoff wurden je zwei Durchschnittsproben von 100 g Gewicht in Bechergläser locker eingefüllt, während der Dauer der Behandlung im Thermostaten bei 38—40° stehen gelassen und dafür gesorgt, daß sie möglichst gleichmäßig genügend feucht erhalten wurden; in den so behandelten Stallmistproben wurde dann auch nach Ermittelung der zurückgebliebenen lufttrocknen Masse der pepsinunlösliche Stickstoff bestimmt.

D. Jauche.

Die aus den Ställen abfließende Jauche und sonstige Düngerflüssigkeiten werden im allgemeinen wie die unter Stallmist gewonnene Düngerflüssigkeit A (S. 127)

[1]) Mitt. d. landw. Inst. d. Univ. Breslau 1901, 5, 189.

oder auch wie „Harn“ (S. 118) untersucht. Im allgemeinen genügt eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs, des Ammoniak-, nötigenfalls des Salpetersäure-Stickstoffs, des Kalis, der Phosphorsäure, der Asche und der Trockensubstanz (vergl. S. 127).

Einstreu- und Frischhaltungsmittel für Stallmist.

I. Einstreumittel, Stroh, Torfstreu usw.

Zur Einstreu in die Ställe werden verwendet: Stroh und Strohabfälle aller Art, Laub, Sägespäne, Holzwolle, Torfstreu, Moos, Heidekraut und Plaggen bezw. Erde.

A. Untersuchung der Einstreumittel.

Die Untersuchung erstreckt sich fast ausschließlich auf ihr Wasseraufsaugungsvermögen. Gröbere Einstreumittel, wie Stroh, Moos, Heidekraut, werden für den Zweck zu Häcksel von 1,5—3,0 cm Länge zerschnitten, Torfstreu zerzupft, erdige Stoffe gröblich zerkleinert und von den Stoffen durch Mischen bezw. Vermengen gute Durchschnittsproben verwendet.

Die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe ist bei den Streustoffen, besonders bei Torfstreu nicht leicht. Die Torfstreu zieht sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an; man muß daher die Einzelproben aus der Mitte mehrerer Ballen entnehmen, was nur dadurch zu erreichen ist, daß man die Ballen entweder öffnet und auseinanderlegt, oder dadurch, daß man an einer geeigneten Stelle der Ballen die äußere Schicht bis zu etwa 25—30 cm entfernt und dann erst von den inneren Teilen Einzelproben für die Untersuchung entnimmt. So werden an 3 Stellen jedes Ballens und mindestens von 3—4 Ballen Einzelproben entnommen, diese 9 bezw. 12 Einzelproben gemischt und hiervon $^1/_4$ bis $^1/_2$ kg in trocknen Blechschachteln mit gut schließenden Deckeln zur Untersuchung eingesandt.

1. Zur Bestimmung des Wassers werden 5—10 g der gut durcheinandergemengten Mittelproben in üblicher Weise bis zur Beständigkeit des Gewichtes bei 105—110° getrocknet. Bei Torfstreu werden stets 2 Bestimmungen ausgeführt. Gute Torfstreu soll nicht mehr als 20—25 % Wasser enthalten.

2. Die Bestimmung des Wasseraufsaugungsvermögens kann in der Weise geschehen, daß man eine bestimmte Gewichtsmenge in einer Schale längere Zeit mit Wasser tränkt, dann das überschüssige Wasser auf einem feuchten Papierfilter oder einem mit Glaswolle locker verschlossenen Trichter unter Bedecken des Trichters abtropfen läßt und die mit Wasser gesättigte Masse in einer bedeckten, vorher gewogenen Schale rasch wägt.

Weit besser aber ist das Verfahren, welches die Moor-Versuchs-Station in Bremen bei Torfstreu anwendet und welches nach einer Mitteilung von Prof. Dr. Br. Tacke wie folgt ausgeführt wird:

10 g der zerzupften und gut gemischten Probe werden mit Wasser bis zum starken Kochen erhitzt, um alle Luft auszutreiben und eine vollkommene Benetzung zu erzielen. Stark trocken gewordene Proben benetzen sich bisweilen nur sehr schwierig; die Benetzung tritt sofort ein, wenn einige Tropfen Ammoniak zugesetzt werden. Ein aus grobmaschigem Drahtgewebe gefertigter, an einer Seite offener Würfel von ungefähr 1 l Größe (die Kante je 10 cm lang) wird so mit Filtrierpapier ausgekleidet, daß dasselbe auf dem Boden und an den Wandungen vollkommen anliegt, in eine tiefe Schale gestellt und mit Wasser gefüllt, welches durchfiltriert, Papier

und Drahtgewebe vollkommen benetzt. Nach 5 Minuten dauerndem Abtropfen auf einem Drahtgestell wägt man den Würfel mit einer untergelegten Schale. Die durch Kochen mit Wasser gesättigte Torfstreuprobe wird nach dem Erkalten in den Würfel gebracht und derselbe wiederum nach 5 Minuten langem Abtropfen mit der zugehörigen Schale gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich der Summe des Gewichtes der angewendeten Torfstreuprobe und des von ihr aufgenommenen Wassers.

Zur Herstellung der Drahtgewebewürfel kann man, wenigstens für die Untersuchung von guter, also wenig erdige Masse enthaltender Torfstreu, die feine Drahtgaze benutzen,[1]) wie sie für die Feinmehlsiebe bei Thomasphosphatmehl-Untersuchungen verwendet wird; eine Einlage von Filtrierpapier ist bei diesen nicht nur unnötig, sondern sogar dem schnellen Ablaufen hinderlich. Man muß nur dafür sorgen, daß das Drahtgewebe stets fettfrei bleibt, da es sich sonst nur unvollkommen mit Wasser benetzt.

Das Wasseraufsaugungsvermögen des Stoffes wird für einen Gehalt von 30 % Wasser berechnet, da gute Torfstreusorten keinen wesentlich höheren Gehalt an Feuchtigkeit haben sollen.

Angenommen, eine Torfstreu enthält 28,45 % Wasser oder 71,55 % Trockensubstanz; 10 g der Streu = 7,155 g Trockensubstanz nehmen so viel Wasser auf, daß sie nach der Sättigung im ganzen 78,8145 g wiegen; es haben daher 7,155 g Torfstreu-Trockensubstanz 78,8145 — 7,1550 g = 71,6595 g Wasser aufgenommen, folglich vermögen 100 g Torfstreu-Trockensubstanz $\frac{71,6595 \times 100}{7,155} = 1001,5$ g Wasser oder Torfstreu von 70 % Trockensubstanz $\frac{1001,5 \times 70}{100} = 701 - 30 = 671$ g Wasser aufzunehmen, d. h. ein Gewichtsteil wasserfreie Torfstreu absorbiert die 6,7-fache Menge Wasser.

Für die wirklich untersuchte Torfstreu mit 28,45 % Wasser berechnet sich das Wasseraufsaugungsvermögen für 100 g zu $\frac{71,55 \times 1001,5}{100} = 716,6 - 28,45 = 688,2$ g oder ein Gewichtsteil dieser Torfstreu vermag die 6,9-fache Menge Wasser aufzunehmen.

3. Der Stickstoff wird wie üblich nach Kjeldahl (vergl. unter „Düngemittel" S. 136) bestimmt, indem man wie bei Torfstreu und hinreichend feinpulverigen Stoffen direkt 2—3 g, bei grobstengeligen Massen eine größere Menge erst vorher bei 50—60° trocknet, zurückwägt, mittels der Schrotmühle zerkleinert (vergl. unter „Futtermittel"), hiervon 2—3 g nimmt und den Gehalt der lufttrocknen Masse an Stickstoff auf ursprünglichen Wassergehalt umrechnet oder indem man nach S. 131 unter b verfährt.

4. Zur Bestimmung von Asche und Sand werden 5—10 g der gut gemischten bezw. zerkleinerten Masse wie üblich verascht (vergl. unter „Moorboden" bezw. „Pflanzenasche") und in der Asche, wenn nötig, der Gehalt an Sand und Ton in der Weise bestimmt, daß man die Asche in kochender Salzsäure löst, filtriert, auswäscht, den Rückstand von dem Filter in eine Schale spült, hinreichend mit einer Lösung von Natriumkarbonat auskocht, durch dasselbe Filter filtriert, auswäscht und den Rückstand nach dem Trocknen glüht und wägt.

Gute Torfstreu soll nicht mehr als 2 % Asche enthalten.

Etwaige weitere Bestandteile in der Asche werden wie bei „Pflanzenasche" (siehe dort) bestimmt.

[1]) Glattes Gewebe No. 100, zu beziehen von Amandus Kahl in Hamburg.

B. Beurteilung der Einstreumittel.

Der Wert der Einstreumittel hängt in erster Linie von dem Wasseraufsaugungsvermögen und, wie Holdefleiß annimmt, von ihrer Fähigkeit ab, die rasche Zersetzung des Düngers einzuschränken, dann aber auch davon, wie sich die Teile der Einstreu, ob fest oder locker, unter den Tieren bezw. in den Düngergruben zusammenlagern. Je fester sich die Teile aneinanderlagern, je weniger Luft also eingeschlossen bleibt, bezw. zutreten kann, um so besser für die Erhaltung der Stallmist-Bestandteile; denn die Verluste an Stickstoff bezw. organischen Stoffen überhaupt sind um so größer, je mehr Luft zutreten kann. Aus dem Grunde sind grobstengelige, harte Einstreumittel, wie z. B. Heidekraut, Kartoffelkraut usw., ferner alle erdigen Einstreumittel zu verwerfen, weil sie der Luft zu viel Zutritt gestatten und sich erstere, ebenso wie Sägespäne, zu schwer zersetzen.

Im allgemeinen hängt die Dichtlagerung mit dem Wasseraufsaugungsvermögen zusammen, d. h. je größer das letztere, um so dichter ist die Lagerung und umgekehrt.

Bei Beurteilung der Frage, ob ein Moor zur Torfstreu-Bereitung geeignet ist, ist zu beachten, daß die Schichten eines und desselben Moores in der Tiefe wie an verschiedenen Punkten in schnellem Wechsel häufig bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung aufweisen. Es empfiehlt sich daher, an mehreren Stellen der Fläche am besten Profile aus der ganzen Höhe der in Betracht kommenden Schichten zu entnehmen und die einzelnen Schichten, sofern sie äußerlich verschieden sind, getrennt zu untersuchen.

Aus der äußeren Beschaffenheit der Proben, aus den Resten der Pflanzen, durch welche sie gebildet worden sind, aus dem Grade, bis zu welchem die Humifikation vorgeschritten ist, läßt sich von vornherein schon ein ungefährer Schluß auf die Brauchbarkeit des Moores zur Einstreu ziehen. Je weniger zersetzt das Moor ist, desto größer ist sein Vermögen, Wasser aufzunehmen, desto geringer ist der Abfall an Staub bei der Verarbeitung zu Torfstreu. Auf letzteren Umstand muß besonders bei Grastorfproben geachtet werden.

II. Bindungsmittel für Stallmist.

Zur Bindung des Stickstoffs im Stallmist, bezw. zur Verhütung von Stickstoffverlusten werden in Vorschlag gebracht: Gips, Superphosphatgips, d. h. freie bezw. wasserlösliche Phosphorsäure enthaltender präzipierter Gips, Phosphatgips (Auslaugungsrückstand von der Darstellung des sogenannten Doppelsuperphosphats), Superphosphat, ferner Kainit, Kieserit, Eisenvitriol, Schwefelsäure u. m. a. und für Jauche auch eine phosphorsäurehaltige Schwefelsäure.

Über die Untersuchung dieser Einstreu- und Bindungsmittel vergl. unter „Düngemittel“ die betreffenden Abschnitte.

Der Wert aller dieser Bindungsmittel für Stallmist ist ein sehr fragwürdiger.

Die Wirkung derselben beruht darauf, daß sie einerseits wie freie Säure direkt das Ammoniak oder wie Gips, Kainit und Kieserit nach Umsetzung in kohlensaures Calcium usw. und schwerer flüchtiges schwefelsaures Ammon, z. B. $CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$, das leichtflüchtige, kohlensaure Ammon binden, andererseits wie freie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kainit, Kieserit und Eisenvitriol als antiseptische Mittel die Fäulnis hemmen und dadurch vor Stickstoffverlusten schützen.

Aus dem Grunde aber sind Kainit, Kieserit und Eisenvitriol am wenigsten geeignet für die Einstreu, weil der Landwirt behufs schnellerer Wirkung des Stallmistes eine gewisse Zersetzung (Verrottung) wünscht; auch können diese drei Salze bei Verletzungen und bei offenen Wunden der Tiere nachteilig wirken, wozu bei Eisenvitriol noch hinzukommt, daß er unter Umständen auch schädlich für die Pflanzen auf dem Acker wirkt.

Der Gips wirkt auch nur dann günstig, wenn der Stallmist gleichzeitig hinreichend vor Luftzutritt geschützt wird. Kann zu einem solcherweise behandelten Dünger ungehindert Luft zutreten, so kann der Gips sogar nachteilig wirken, weil das gebildete Calciumkarbonat die Oxydation der organischen stickstoffhaltigen Stoffe und damit die Entbindung von Stickstoff befördert; denn nach den angestellten Versuchen geht der Stickstoffverlust mit der Menge der gebildeten Salpetersäure parallel, d. h. je mehr Salpetersäure gebildet wird, desto größer ist der Stickstoffverlust.

Das beste Erhaltungsmittel für den Stallmist ist daher die tunlichste Abhaltung der Luft, d. h. Schutz vor Luftzutritt, wie vor Regen und Sonnenschein.

Auch kommt für die Anwendbarkeit dieser Erhaltungsmittel in Betracht, ob sie zu einem angemessenen Preise zu haben sind; bei hohen Bezugskosten lohnt sich die Anwendung derselben im allgemeinen nicht mehr (vergl. hierüber des Verfassers Schrift: Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren? Berlin 1893, S. 100—103).

Künstliche Düngemittel.

Allgemeine Untersuchungs-Verfahren.[1]

A. Bestimmung des Wassers.

Zur Bestimmung des Wassers in den Düngemitteln werden 10 g der gut gemischten Probe bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet; gipshaltige Düngemittel (z. B. Superphosphate) müssen mindestens 3 Stunden getrocknet werden.

Enthalten die Untersuchungsgegenstände flüchtige Stoffe, wie Ammoniumkarbonat, so müssen diese für sich bestimmt und vom Gesamt-Trockenverluste in Abzug gebracht werden.

B. Bestimmung des Stickstoffs.

I. Gesamt-Stickstoff nach Kjeldahl.

Für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs waren früher die Verfahren von Dumas und von Will-Varrentrapp in Gebrauch. Dieselben sind aber zurzeit wohl in allen Laboratorien für angewandte Chemie durch das bequemere Verfahren von Kjeldahl verdrängt worden, weshalb nur dieses hier näher beschrieben werden möge.[2])

Das ursprünglich von Kjeldahl angegebene Verfahren[3]) ist vielfach abgeändert worden und wird jetzt fast allgemein wie folgt ausgeführt:

1. Für salpetersäurefreie oder salpetersäurearme Stoffe.

a) Abwägung der Stoffe. Man verwendet:

α) von pulverförmigen, lufttrocknen Stoffen[4]) 1—2 g, in einem Wägeröhrchen oder Schiffchen abgewogen;

---

[1]) Bei Beschreibung der nachstehenden Untersuchungsverfahren sind in erster Linie die Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche berücksichtigt worden.

[2]) Der V. intern. Kongreß für angewandte Chemie hat für die Bestimmung des organischen Stickstoffs bei Abwesenheit von Nitraten und Ammoniaksalzen das Verfahren von Kjeldahl und die Verbrennung mit Natronkalk für zulässig erklärt.

[3]) Das ursprüngliche Kjeldahlsche Verfahren bestand darin, daß die organischen Stoffe durch konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumpermanganat zerstört (oxydiert) wurden, das nach der Verbrennung mit Natronlauge abdestillierte Ammoniak in $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuß der letzteren mit jodsaurem Kalium, Jodkalium und unterschwefligsaurem Natrium zurücktitriert wurde. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ist nach einigen Beobachtungen (vergl. Proskauer und Zülzer, Zeitschr. für Hygiene 1889, 7, 186) fehlerhaft. Dieses ist aber nach H. Malafatti (Zeitschr. f. physiol. Chemie 1903, **39**, 467) nur dann der Fall, wenn man festes Kaliumpermanganat anwendet, nicht aber bei Anwendung einer wässerigen Lösung des Salzes (vergl. S. 139).

[4]) Dieselben brauchen nur so weit zerkleinert zu sein, daß man davon richtige Durchschnittsproben erhalten kann.

β) von sirupartigen, breiigen Stoffen je nach dem Gehalt 2—5 g (1—2 g Trockensubstanz entsprechend), die man entweder in einem dünnen Glasbecherchen oder in einem Schiffchen, das man aus einer 2—3 fachen Lage Stanniol gebildet hat, abwägt;

γ) von Flüssigkeiten, die verhältnismäßig reich an Stickstoff sind, 10—30 g — man gibt die Flüssigkeit am zweckmäßigsten in ein kleines Kölbchen mit eingefettetem Rand oder in ein kleines Becherglas mit eingefettetem Rand und mit Glasstab, wägt, gießt aus diesem verlustlos in den Verbrennungskolben und wägt das Gefäß mit dem Rest der Flüssigkeit zurück —; von Flüssigkeiten mit verhältnismäßig wenig Stickstoff werden 100—500 g oder ccm direkt in dem Verbrennungskolben abgewogen bezw. abgemessen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, zunächst in dem Kolben bis auf 10—20 ccm eingedunstet und dann wie die übrigen Stoffe behandelt.

b) Aufschließen der Stoffe. Die verlustlos[1]) in den 500—600 ccm fassenden Verbrennungskolben[2]) von schwer schmelzbarem Kaliglase oder Schottschem Glase gebrachten Stoffe, bezw. die vorher darin eingedunsteten Flüssigkeiten werden mit 20 ccm Schwefelsäure versetzt, welche besteht aus:

1. 4 Volumen konzentrierter und 1 Volumen rauchender Schwefelsäure und auf jedes Liter dieser Mischung 100 g Phosphorsäureanhydrid (Wilfarth).

2. 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid (Kellner u. a.).[3])

3. 3 Volumen konzentrierter und 2 Volumen rauchender Schwefelsäure (Wilfarth).

4. Gleichen Volumen konzentrierter und rauchender Schwefelsäure.

5. Konzentrierter Schwefelsäure und dazu 0,05 g Kupferoxyd und 1 g Quecksilber für jede Bestimmung (Arnold).

6. Konzentrierter Schwefelsäure und dazu 0,05 g Kupferoxyd und 5 Tropfen Platinchloridlösung (0,04 g Platin in 1 ccm) für jede Bestimmung (Ulsch).

7. 1 Teil Kaliumsulfat und 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure (Gunning) oder 5—10 g Kaliumsulfat, 25 ccm Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber (Wohltmann); von anderer Seite ist Kupfersulfat an Stelle von Kaliumsulfat vorgeschlagen.

Selbstverständlich müssen alle diese Reagentien frei von Stickstoff sein. Für eine schnelle und vollständige Verbrennung sind die Gemische No. 1, 2 und 7 am meisten zu empfehlen. In den beiden ersteren Fällen gibt man nach Zusatz von 20 ccm der betreffenden Schwefelsäure und Mischen der Masse mit derselben

---

[1]) Für den Zweck müssen die Kolben, besonders der Hals derselben, trocken sein und die Stoffe tunlichst wagerecht in dieselben eingefüllt werden, was bei trocknen Stoffen am leichtesten durch Abwägen und Ausfüllen aus Glasröhrchen geschieht. Leichte Glasbecherchen mit sirupartigen oder breiartigen Stoffen können direkt in die Kolben eingelassen werden; Stanniolkapseln mit letzteren Stoffen werden oben zusammengedrückt. Sollten Spuren der Stoffe an der seitlichen Glaswandung hängen bleiben, so sucht man dieselben mit der einzufüllenden Schwefelsäure vollständig abzuspülen.

[2]) Das Verbrennen der Stoffe in dem Kolben, aus welchem später destilliert werden kann, dauert zwar etwas länger als in den vielfach angewendeten kleinen Kölbchen von 100—200 ccm, hat aber den Vorzug, daß man das Umfüllen aus den kleinen in die größeren Destillationskolben umgeht und damit eine Fehlerquelle vermeidet.

[3]) Die Schwefelsäure-Gemische mit hohem Gehalt an Phosphorsäureanhydrid, No. 1 und 2, greifen Jenaer (Schottsches) Glas stark an; für diese Gemische empfehlen sich Kolben aus böhmischem Glase.

einen Tropfen Quecksilber[1]) (= etwa 1 g) hinzu und erhitzt den Kolben, den man zweckmäßig schief legt (vergl. Fig. 19) und mit einer gestielten Glaskugel verschließt, so lange, bis die Lösung vollständig farblos geworden ist; ein schwacher Stich ins Gelbliche deutet auf eine unvollständige Verbrennung hin. Nur wenn größere Mengen von Eisenverbindungen vorhanden sind, erscheint die Lösung schwach hellgelb. Im allgemeinen verläuft die Verbrennung in einigen Stunden.

Nach den Vereinbarungen des Verbandes deutscher landw. Versuchs-Stationen sind 2 Verfahren empfehlenswert, nämlich:

α) das oben angegebene Oxydationsgemisch No. 2 unter Zusatz von 1 Tropfen Quecksilber, womit eine durchschnittliche Aufschließungsdauer von durchweg 3 Stunden genügt; oder



Fig. 19. Verbrennungsapparat für die Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl.

β) das folgende Gunningsche, von Atterberg[2]) verbesserte Verfahren:

„1—2 g Substanz werden mit 20 ccm stickstofffreier konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas (etwa 1 g) Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist; darauf werden 15—18 g stickstofffreies Kaliumsulfat zugegeben und die Mischung wird weiter gekocht; nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch 15 Minuten fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa 10 Minuten langem Stehen mit Wasser verdünnt. — Bei

[1]) Zur schnellen Abmessung des Quecksilbers bedient man sich des Wrampelmeyerschen Apparates, der nebst Beschreibung von Gustav Miche, mechanische Werkstatt in Hildesheim, bezogen werden kann. Die Firma Fr. Hugershoff führt für diesen Zweck auch besonders eingerichtete Meßfläschchen.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1902, **57**, 15; 1903, **58**, 141; 1904, **59**, 215.

Stoffen, welche erfahrungsgemäß nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zugegeben werden."

Nach Kutscher und Steudel[1]) liefert das Kjeldahl-Verfahren bei gewissen organischen Basen (Kreatin, Kreatinin, Lysin, Histidin) bezw. bei den der Harnsäure-Gruppe angehörenden Stickstoffverbindungen zu niedrige und nur unter Umständen richtige Ergebnisse. Die zu niedrigen Ergebnisse treten aber, wie H. Malafatti[2]) nachweist, nur dann auf, wenn zu wenig Wasser vorhanden ist, oder wenn man festes Kaliumpermanganat anwendet. Malafatti versetzt derartige Stickstoffverbindungen, gewöhnlich ohne Zusatz von Kupfersulfat oder Quecksilber, mit etwas weniger Schwefelsäure, als gewöhnlich genommen wird, kocht, bis sich eine ruhig siedende braune Flüssigkeit gebildet hat, läßt erkalten, fügt eine ausreichende Menge einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat hinzu und erhitzt weiter bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers und bis zur voll-

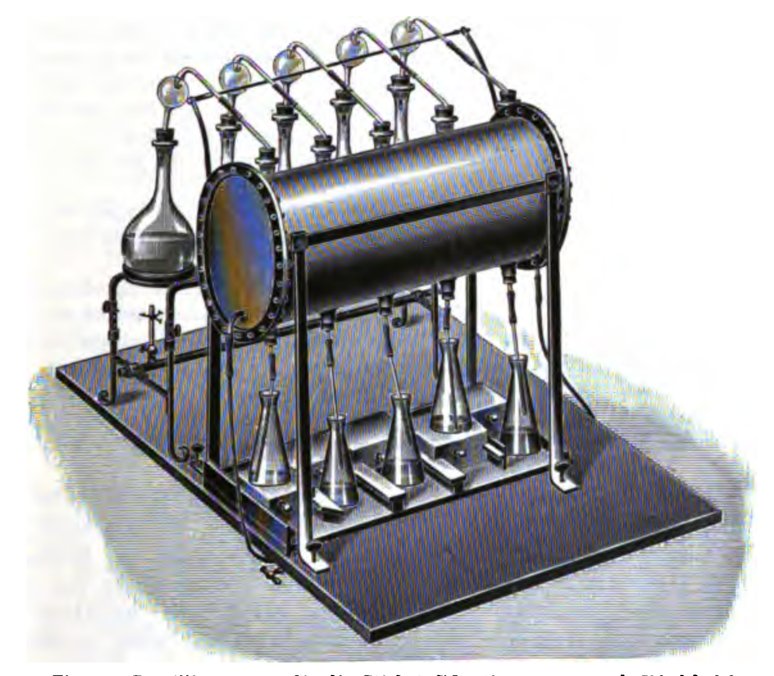


Fig. 20. Destillierapparat für die Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl.

ständigen Entfärbung. Auf diese Weise sollen auch bei den genannten Stoffen richtige Werte erhalten werden. Morgen, Beger und Fingerling[3]) erhielten aber auch richtige Ergebnisse für Kreatin nach dem Kjeldahl-Verfahren in der beschriebenen gewöhnlichen Ausführung, wenn genügend lange (bis 3 Stunden) mit dem Schwefelsäure-Gemisch erhitzt wurde; die gegenteiligen Ergebnisse von Kutscher und Steudel haben nach ihnen ihren Grund in der zu mangelhaften Aufschließung.

c) Destillation. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird dieselbe unter gleichzeitigem Abspülen der gestielten Kugel mit Wasser verdünnt. Zu der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit setzt man rasch 80 ccm salpetersäurefreie Natronlauge von 1,35 spezifischem Gewicht, 25 ccm Schwefelkaliumlösung (40 g Kalium sulfuratum

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1903, **39**, 12.
[2]) Ebenda 1903, **39**, 467.
[3]) Ebenda 1903, **40**, 329.

im Liter), bezw. so viel, daß alles Quecksilber als Schwefelquecksilber ausgefällt wird und die Flüssigkeit schwarz erscheint, dann einige feine Körnchen Zink zu und verbindet rasch mit dem Destillationsrohr. Letzteres taucht in einen 250—300 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, welcher 10 oder 20 ccm Normalschwefelsäure und so viel Wasser enthält, daß die Spitze des Destillationsrohres in die Flüssigkeit taucht (vergl. Fig. 20, S. 139). Nachdem etwa 100 ccm der Flüssigkeit abdestilliert sind, wird die überschüssige Schwefelsäure mit $^1/_4$ Normalnatronlauge unter Zusatz eines Indikators zurücktitriert und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoff berechnet.

Anmerkungen. α) Nach O. Böttcher ist der Zusatz von Schwefelkalium nicht notwendig, wenn man für eine starke Wasserstoffentwickelung sorgt, also etwa 1,5 g Zinkstaub zusetzt. Die starke Wasserstoff-Entwickelung kann aber leicht ein Überspritzen von fixem Alkali verursachen. C. Neuberg empfiehlt Natriumthiosulfat an Stelle von Kaliumsulfid, und zwar je 1 g gepulvertes Natriumthiosulfat auf 0,4 g Quecksilberoxyd.

β) Um ein Überspritzen von Natronlauge zu verhüten, verbindet man den Kolben mit dem Destillationsrohr am besten durch ein Kugelrohr, in welchem das Glasrohr, wie aus der Zeichnung (Fig. 20, S. 139) ersichtlich, umgebogen ist. Statt dieser Einrichtung sind eine Reihe anderer Destillations-Vorrichtungen in Gebrauch, die aus den Preislisten der Mechaniker zu ersehen sind.

γ) A. Hebebrand[1]) hat eine besondere Destillations-Vorlage angegeben, welche mit einem U-förmigen Seitenrohr versehen ist und das anfängliche Eintauchen des Destillationsrohres in die vorgelegte Schwefelsäure überflüssig macht.

δ) Bosworth und Eissing[2]) verwenden behufs Vereinfachung der Ausrechnung zur Verbrennung stets genau 1 g Substanz, zum Binden des Ammoniaks in der Vorlage $^1/_2$ Normalsäure und zur Titration $^1/_{14,04}$ Normalalkali; 1 ccm Alkali entspricht dann 1 mg Stickstoff und 1 ccm $^1/_2$ Normalsäure 7,02 ccm des $^1/_{14,04}$ Normalalkali. Die Anzahl der nicht verbrauchten ccm Alkali, welche den vorgelegten ccm Säure entsprechen, geben dann die Menge Stickstoff in mg an, und wenn diese mit 10 multipliziert werden, erhält man direkt die Prozente Stickstoff in der Substanz. Über die Einrichtung der Bürette vergl. das Original.

d) Indikatoren. Als Indikatoren für die Titration der Schwefelsäure sind jetzt mehrere in Gebrauch, nämlich: Kongorot, Cochenille, Methylorange usw. statt der früher allgemein üblichen Lackmuslösung. Die Wirkung der Indikatoren beruht nach W. Ostwald u. a. darauf, daß die Indikatoren als Stoffe von mehr oder weniger saurer oder basischer Natur mit dem Alkali oder umgekehrt mit der Säure eine Verbindung eingehen, welche ionisiert wird und wobei alsdann das frei gewordene Ion eine andere Farbe besitzt als das ursprüngliche Molekül des Indikators. Man kann mit F. Glaser[3]) die Indikatoren je nach der stärkeren sauren oder basischen Natur in 3 Gruppen teilen, nämlich:

1. Gruppe von ausgeprägt saurer oder basischer Natur (Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen oder phenolartige Körper mit mehreren Hydroxylen:
Methylorange, Kongorot, Cochenille, Tropäolin, Jodeosin und Lackmoid.

2. Gruppe von schwächerer Säurenatur mit meistens nur zwei Hydroxylen:
Fluoresceïn, Phenacetolin, Hämatoxylin, Galleïn und Lackmus.

3. Gruppe von schwacher Säurenatur mit nur einem Hydroxyl:
Rosolsäure, Kurkuma, Phenolphthaleïn und Flavescin.

---

1) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1902, 5, 61.
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1903, 42, 711.
3) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, 3, 169.

In den Laboratorien sind vorwiegend die Indikatoren der 1. und 2. Gruppe in Gebrauch; die Indikatoren der 1.ten Gruppe bilden schon mit schwachen Basen Salze, die durch schwache, d. h. wenig dissoziierte (ionisierte) Säuren nicht zersetzt werden; sie sind daher zur Titration von Basen, auch der schwachen, bei Gegenwart von schwachen Säuren, wie Kohlensäure, sehr geeignet und werden mit Vorliebe bei vorstehender Titration benutzt.[1])

Die Indikatoren der 2. u. 3. ten Gruppe dagegen gehen in verdünnten Lösungen mit schwachen Basen, wie Ammoniak, keine Verbindung mehr ein und die Salze mit den stärkeren Basen werden schon durch wenig dissoziierte Säuren, wie Kohlensäure, Essigsäure u. a., zersetzt, sie sind daher besonders zur Titration schwacher Säuren mit starken Basen (Kali, Natron, Baryt) geeignet.

2. Salpetersäurehaltige Stoffe bezw. Salpeter. In salpetersäurehaltigen Stoffen wie in Salpeter selbst kann der Stickstoff nach den Verfahren von M. Jodlbaur und O. Förster bestimmt werden, für Salpeter allein vergl. auch unter „III. Salpeter-Stickstoff" S. 144.

a) Verfahren von Jodlbaur:[2]) 0,5 g des fein zerriebenen Salpeters oder etwa 1,0 g des salpetersäurehaltigen Stoffes werden in einer Reibschale mit 2—3 g gebranntem, fein gepulvertem Gips innig vermischt und diese Mischung in den Kjeldahl-Kolben gebracht. Dieselbe wird in dem Kolben unter Abkühlung mit 25 ccm Phenolschwefelsäure,[3]) welche 40 g Phenol für 1 l konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé. enthält, versetzt und durch leichtes Hin- und Herbewegen mit der Säure gemengt. Nach Verlauf von ungefähr 5 Minuten fügt man ganz allmählich und unter Abkühlung des Kolbens 2—3 g durch Waschen mit Wasser gereinigten Zinkstaub, sowie 2 Tropfen metallisches Quecksilber hinzu. Nun wird die Mischung gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist; nach dem Erkalten wird, wenn in einem kleinen Kolben verbrannt wird, in den Destillationskolben übergespült, mit Natronlauge übersättigt, 25 ccm Schwefelkaliumlösung (40 g K_2S zu 1 l) hinzugefügt und das Ammoniak abdestilliert.

Anm. Von wesentlichem Belang für die Sicherheit dieses Verfahrens ist, daß die zu verbrennenden Stoffe nicht zu feucht, sondern genügend trocken sind.

Statt der Phenolschwefelsäure ist auch eine Auflösung von Benzoësäure (75 g für 1 l) oder von Salizylsäure in konzentrierter Schwefelsäure vorgeschlagen.

b) Verfahren von O. Förster:[4]) 0,5 g Salpeter bezw. 1,0 g eines salpetersäurehaltigen Stoffes — oder Lösungen derselben nach vorherigem Eindampfen im Kjeldahl-Kolben — werden in letzterem mit 15 ccm einer 6%-igen Phenolschwefelsäure oder mit 15 ccm einer 6%-igen Salizylsäure-Schwefelsäure vermischt, bis Lösung eingetreten ist; alsdann werden bis zu 5 g unterschwefligsaures Natrium, sowie nach Zersetzung dieses Salzes noch 10 ccm reine Schwefelsäure und das nötige Quecksilber hinzugefügt und darauf erhitzt. Nach der vollzogenen Verbrennung wird weiter wie gewöhnlich verfahren.

---

[1]) Bei Verwendung dieser Indikatoren schadet auch ein schwacher Gehalt der Natronlauge an Kohlensäure nicht. Herfeld-Bonn verdünnt bei Anwendung von Methylorange 250 ccm der zur Destillation verwendeten Natronlauge zu 10 l, um Normallauge herzustellen.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1888, **35**, 447. Das Verfahren ist auch vom V. intern. Kongreß f. angew. Chemie angenommen.

[3]) Das Phenol wird durch die Salpetersäure nitriert; beim weiteren Verlaufe wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt und schließlich schwefelsaures Ammon gebildet.

[4]) Chem.-Zeitung 1889, **13**, 229; 1890, **14**, 1673, 1690.

Das unterschwefligsaure Natrium darf nicht vor der Phenolschwefelsäure zu dem Salpeter gesetzt werden, weil durch die alsdann eintretende sehr lebhafte Reaktion beträchtliche Verluste an Stickstoff entstehen können. Ein Gehalt der Phenolschwefelsäure von mehr als 7 % und weniger als 4 % Phenol beeinträchtigt die Ergebnisse.

Das unterschwefligsaure Natrium hat den Zweck, die sich der Bindung an Phenol entziehende kleine Menge Salpetersäure in die Form der nicht flüchtigen Bleikammerkristalle (Nitrosulfosäure) überzuführen.

Als mißlicher Umstand bei Anwendung von Salizylsäure-Schwefelsäure wird hervorgehoben, daß sich darin Salpeter und salpetersäurehaltige Stoffe nur sehr schwer lösen, wodurch leicht Verluste eintreten können.

II. Ammoniak-Stickstoff.

Man bestimmt das Ammoniak am besten durch Destillation einer abgewogenen Menge mit Wasser und frisch gebrannter Magnesia (auf 1 g Ammonsalz etwa 3 g Magnesia), fängt das Ammoniak in titrierter Schwefelsäure oder Salzsäure auf und titriert mit Natronlauge zurück.

Bei etwaigem Vorhandensein von freiem Ammoniak neben organischen Stoffen, deren Stickstoff hierbei teilweise in Ammoniak übergeführt wird (Harn), wird das Verfahren von Schlösing, nämlich Einwirkung von Kalkmilch in der Kälte, vorgezogen.[1]) Auch kann man den Ammoniak-Stickstoff oft in wässerigen oder sauren Auszügen mittels des Knopschen Azotometers durch Einwirkung von überschüssigem, unterbromigsaurem Alkali volumetrisch bestimmen; der chemische Vorgang verläuft hierbei nach der Gleichung: $3BrONa + 2NH_3 = 3BrNa + 3H_2O + 2N$.

Die Lösung des unterbromigsauren Natriums bereitet man in der Weise, daß man 100 g Ätznatron in 1250 ccm destilliertem Wasser auflöst, die Lösung stark abkühlt und unter fortwährendem Umschütteln 25 ccm Brom hinzufügt. Diese Lauge muß in einer dunklen Flasche aufbewahrt werden, da sie sich am Lichte allmählich zersetzt. 50 ccm der Lauge vermögen 130—150 ccm Stickstoff aus einer Salmiaklösung zu entwickeln.

Das Knop-Wagnersche Azotometer (Fig. 21, S. 143) besitzt folgende Einrichtung:

Das unten in einem Metallringe eingekittete und mit Blei beschwerte Entwickelungsgefäß ist durch eine nicht bis oben hinaufreichende Glaswand — in der Figur nicht sichtbar — in zwei Teile geteilt; in die eine Abteilung bringt man die Ammonsalzlösung, in die andere die Bromlauge. Es ist notwendig, ein bestimmtes Volumverhältnis der beiden Flüssigkeiten stets festzuhalten. Man dampft daher die das Ammonsalz enthaltende Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen fast bis zur Trockne ab, füllt eine 10 ccm-Pipette mit destilliertem Wasser, läßt einige Tropfen zur Lösung des Ammonsalzes zufließen, gießt diese Lösung durch ein langes Trichterrohr in die eine Abteilung des Entwickelungsgefäßes und spült mit dem in der Pipette zurückgebliebenen Wasser Porzellanschale und Trichterrohr aus. In die andere Abteilung läßt man mittels einer Pipette 50 ccm Bromlauge einfließen. Nachdem das Entwickelungsgefäß mit einem Kautschukstopfen verschlossen worden ist, senkt man es in das Kühlgefäß so tief ein, daß der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Dieses Kühlgefäß sowie auch der lange Glaszylinder werden mit kühlem Wasser womöglich von gleicher Temperatur gefüllt. Durch den Kautschukstopfen des Entwickelungsgefäßes geht ein mit Glashahn versehenes Glasrohr hindurch, welches durch Kautschukschlauch mit dem graduierten Glasrohr im Zylinder in Verbindung steht. Der Glashahn wird gelockert oder herausgezogen und die im Glaszylinder eingeschlossenen kommunizierenden Röhren durch Zusammendrücken des mit einem Loch versehenen Kautschukballes unter gleichzeitigem Öffnen des Quetschhahnes mit Wasser gefüllt. Durch Ablassen des Wassers durch den Quetschhahn stellt man den unteren Meniskus des Wasserspiegels genau auf den Nullpunkt der graduierten

---

[1]) Vergl. R. Fresenius, Lehrb. d. analyt. Chem. 1, 225, b.

Röhre ein. Nach Ablauf von 5 Minuten wird der Glashahn wieder fest eingesetzt, jedoch so gestellt, daß das Entwickelungsgefäß mit dem graduierten Rohr in Kommunikation bleibt. Man wartet darauf 5 Minuten lang und beobachtet, ob der Wasserspiegel im graduierten Rohr infolge der durch die Abkühlung bewirkten Kontraktion der Luft noch gestiegen ist. Wenn dies der Fall ist, so wird der Glashahn nochmals gelüftet, wieder fest eingedrückt und der Wasserstand im graduierten Rohr nach Ablauf von 5 Minuten abermals beobachtet. Dies wiederholt man so oft, bis das Wasserniveau gleichbleibend auf dem Nullpunkt einsteht. Man nimmt nun das Entwickelungsgefäß aus dem Kühlzylinder heraus und läßt, nachdem man durch den Quetschhahn 20—30 ccm Wasser hat abfließen lassen, allmählich durch Neigen des Entwickelungsgefäßes die Bromlauge zu der Ammonsalzlösung zufließen. Die Entwickelung des Stickstoffes wird durch Schwenken des Glases befördert. Darauf schließt man den Glashahn, schüttelt die Entwickelungsflasche kräftig um, öffnet dann den Hahn wieder, um das entwickelte Stickgas in die graduierte Röhre übertreten zu lassen, und wiederholt diese Behandlung dreimal. Zuletzt wird das Entwickelungs-



Fig. 21. Knop-Wagnersches Azotometer.

gefäß wieder in den Kühlzylinder zurückgestellt und durch den Glashahn mit der graduierten Röhre in Verbindung gebracht. Nach Verlauf von 15 Minuten hat das Gefäß die frühere Temperatur wieder angenommen; man läßt alsdann durch den Quetschhahn so viel Wasser ab- bezw. zufließen, daß das Niveau in den beiden kommunizierenden Röhren gleich hoch steht; darauf liest man die Anzahl der entwickelten ccm Stickstoff, die Temperatur des im Zylinder befindlichen Thermometers, sowie den jeweiligen Barometerstand ab.

Da in der Flüssigkeit des Entwickelungsgefäßes eine nicht unerhebliche Menge Stickstoff absorbiert wird, ist es notwendig, diese bei der Berechnung mit zu berücksichtigen. Um hierbei die Dietrichsche[1]) Tabelle benutzen zu können, ist es notwendig, stets genau 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit und 50 ccm Bromlauge von der angegebenen Konzentration zu verwenden, da sich die Menge des absorbierten Gases bei Änderung der Konzentration und der Flüssigkeitsmenge ebenfalls ändert.

Die Dietrichsche Tabelle für die Absorption des Stickgases siehe am Schluß Tabelle No. II.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1866, 5, 40.

III. Salpeterstickstoff.

Die Verfahren, durch Glühen mit Kieselsäure (6—7-fache Menge des Salpeters) und mit Kaliumbichromat (3—4 fache Menge des Salpeters) den Salpeter-Stickstoff zu bestimmen, seien hier nur erwähnt, da wohl augenblicklich die Verfahren kaum noch Anwendung finden, sondern allgemein nur nach den schon vorher S. 141 angegebenen Verfahren von M. Jodlbaur und O. Förster oder nach einem der folgenden Verfahren gearbeitet wird.

1. Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd. Hierfür wird das Schlösing-Wagnersche Verfahren[1]) angewendet. In das Kochfläschchen (a) von 250—300 ccm Inhalt (vergl. Fig. 22a), welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn (b). Das untere, mit enger Öffnung versehene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, jedoch nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Öffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr (c),

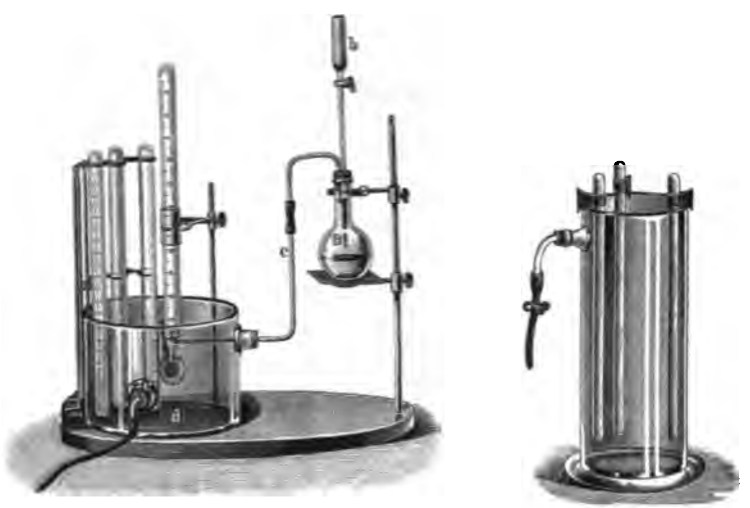


Fig. 22a. Fig. 22b.
Wagners Apparat zur Bestimmung des Salpeter-Stickstoffs.

geeignet gebogen, bis in die mit Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Meßröhren, welche von oben nach unten in $^1/_{10}$ ccm geteilt sind. In das Kochfläschchen bringt man 40 ccm Eisenchlorürlösung (etwa 200 g Eisen im Liter enthaltend) und ebensoviel 20%-ige Salzsäure. Man vertreibt nun durch anhaltendes Kochen und mit der Vorsicht, daß das Trichterrohr stets etwas Salzsäure enthält, die atmosphärische Luft aus dem Apparat. Sodann bringt man eine der Meßröhren über das Gasleitungsrohr und in das Trichterrohr 10 ccm einer Normalsalpeterlösung, die im Liter genau 33 g chemisch reines, wasserfreies salpetersaures Natrium enthält. Der Glashahn wird alsdann so gestellt, daß die Normallösung langsam in die siedende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so wird das Trichterrohr 2-mal mit 10%-iger Salzsäure nachgespült und die Säure in gleicher Weise wie die Salpeterlösung tropfenweise in die siedende Eisenlösung gebracht. Findet keine Entbindung von Stickoxydgas mehr statt, so ist die Reaktion beendet. Man schiebt alsdann, während man den Inhalt des Kölbchens stets im Sieden erhält, das Meßrohr vorläufig zur Seite, ersetzt es durch ein anderes und bringt 10 ccm der Lösung des zu prüfenden Chilisalpeters, welche eben-

[1]) Den hierzu nötigen Apparat kann man von Ehrhardt und Metzger, Darmstadt, beziehen; Beschreibung und Anweisung werden beigefügt.

falls im Liter 33 g des Salpeters enthält, in das Trichterrohr, indem man im übrigen ganz so verfährt wie zuvor, besonders auch 2-mal mit Salzsäure nachspült. Man kann so, ohne die Eisenlösung zu erschöpfen, noch 6—7 weitere Bestimmungen und zum Schlusse noch eine Kontrollbestimmung mit der Normalsalpeterlösung folgen lassen. Ist diese beendet, so öffnet man den Glashahn, um Luft in das Kölbchen eintreten zu lassen, und entfernt die Flamme.

Die Stickstoffoxyd enthaltenden Meßröhren hat man inzwischen in einen hohen, weiten Glaszylinder (Fig. 22b) gesenkt, in welchem sie durch Messingklammern, welche sich auf den Rand des Zylinders legen, festgehalten werden. Man bringt innen und außen auf gleiche Niveaus, und wenn die Temperatur aller Meßröhren und ihres Inhaltes dieselbe ist, liest man die Gasvolumen ab. Die Berechnung des Salpetergehaltes ist einfach.

Angenommen, 10 ccm der Lösung des reinen Salpeters haben 89,5 ccm Stickoxydgas geliefert, 10 ccm des fraglichen untersuchten Salpeters 85,1 ccm, so enthält letzerer $\frac{85,1 \times 100}{89,5} = 95,08\,\%$ salpetersaures Natrium oder $\frac{95,08 \times 14}{85}$ oder $95,08 \times 0,1647 = 15,66\,\%$ Stickstoff.

Hat man dagegen die angegebenen Mengenverhältnisse nicht eingehalten, so berechnet man, welcher Menge Salpetersäure oder Stickstoff 1 ccm des aus reinem salpetersauren Natrium erhaltenen Stickstoffoxydgases entspricht, und multipliziert mit dem gefundenen Werte die Anzahl der bei der Untersuchung gefundenen ccm Stickstoffoxydgas. Angenommen, 0,33 g reines salpetersaures Natrium haben wie oben 89,5 ccm Stickstoffoxydgas geliefert, so entspricht, da 0,33 g salpetersaures Natrium $= \frac{0,33 \times 14}{85}$ oder $0,33 \times 0,1647 = 0,05435$ g Stickstoff enthalten, 1 ccm Stickstoffoxydgas $= \frac{0,05435}{89,5} = 0,000607$ g Stickstoff; hat man z. B. für 0,5 g angewendeten Salpeter 80,5 ccm Stickstoffoxydgas gefunden, so enthalten diese $0,000607 \times 80,5 = 0,04886$ g Stickstoff oder 100 Teile Salpeter $\frac{0,04886 \times 100}{0,5} = 9,77\,\%$ Stickstoff.

2. Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak. a) 5 g Salpeter werden in 1 l Wasser gelöst und hiervon 100 ccm = 0,5 g Salpeter oder eine dieser Menge entsprechende Menge Salpetersäure in anderen Düngemitteln in einen etwa 500 bis 600 ccm fassenden Kolben gebracht, dazu 18—20 g salpetersäurefreies Kaliumhydroxyd (eine Stange), 75 ccm Spiritus und je 8—10 g Zink- und Eisenstaub, sowie einige Körnchen gereinigte Tierkohle, welche ein Schäumen verhütet, gegeben; der Kolben wird alsdann, wie aus umstehender Zeichnung (Fig. 23, S. 146) ersichtlich ist, mit einer Péligotschen, etwa 200 ccm fassenden U-förmigen Kugelröhre, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält und in einer mit kaltem Wasser angefüllten Wanne hängt, verbunden. Um ein Überspritzen von Kalilauge zu verhüten, wendet man ein mit einer Kugel versehenes Verbindungsrohr an, welches in der Kugel umgebogen ist.

Man läßt einige (etwa 3—4) Stunden stehen, bis die erste heftige Wasserstoffentwickelung vorüber ist, und destilliert dann mit einer ganz kleinen Flamme, so daß die Destillation ungefähr 2 Stunden dauert. Dieselbe ist beendet, wenn aller Spiritus überdestilliert ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen und den Hals der Vorlage heiß machen. Die vorgelegte Schwefelsäure wird wie sonst mit Natronlauge zurücktitriert.

Um richtige Ergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, diese Vorschrift genau inne zu halten. Geschieht dieses und achtet man ferner darauf, daß das anzu-

wendende Kaliumhydroxyd salpetersäurefrei und der Zinkstaub metallreich ist, d. h. nicht zu viel Oxyd enthält, also eine gut reduzierende Wirkung äußert, so ist dieses Verfahren neben dem von K. Ulsch (S. 147) wegen seiner Einfachheit sehr zu empfehlen, zumal wenn es sich um vereinzelte Bestimmungen handelt, zu deren Ausführung das Schlösing-Wagnersche Verfahren verhältnismäßig viel mehr Zeit erfordert. Bei Anwendung großer Wasserwannen zum Hineinhängen der U-förmigen Röhren kann man mehrere Bestimmungen nebeneinander ausführen.

O. Böttcher[1]) verfährt in folgender Weise: 10 g Salpeter oder 20 g salpeterhaltiges Gemisch werden zu 1 l gelöst (nötigenfalls filtriert) und hiervon zur Bestimmung 50 ccm = 0,5 g bezw. 1 g Salpeter in einen Erlenmeyer-Kolben von etwa $^3/_4$ l Inhalt gebracht, 120 ccm Wasser und 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. (1,3 spezifisches Gewicht) zugesetzt; sodann fügt man 5 g Zinkstaub und 5 g

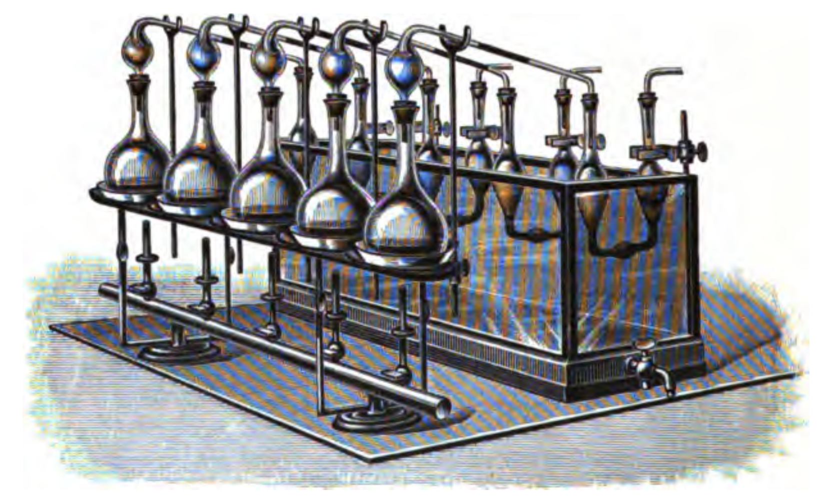


Fig. 23. Apparat für die Bestimmung der Salpetersäure nach dem Reduktionsverfahren.

Eisenpulver hinzu (Ferrum limatum-Pulver) und läßt nach dem Verbinden mit dem Destillationsapparat eine Stunde lang ohne Erwärmen stehen. Alsdann destilliert man unter lebhaftem Sieden, bis etwa 100 ccm Flüssigkeit übergegangen sind.

A. Stutzer verwendet auf 0,5 g Salpeter 25 ccm Natronlauge von 33° Bé. und 3 g Aluminiumdraht oder -Blech, läßt über Nacht stehen und destilliert dann das gebildete Ammoniak ab. Herfeld-Bonn empfiehlt, nach vollendeter Reduktion erst einige Zeit mit kleiner Flamme zu erwärmen, bis der Wasserstoff aus der Lösung ausgetrieben ist und die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Das Aluminium soll statt in Form von Draht in Form von 1 cm breiten und 2 cm langen Streifen angewendet werden. Devarda[2]) setzt zu 0,5 g Salpeter etwa 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol, 50 ccm Kalilauge von 1,3 spezifischem Gewicht und 2—$2^1/_2$ g einer Legierung, welche aus 45 Teilen Aluminium, 50 Teilen Kupfer und 5 Teilen Zink besteht, verbindet den Kolben mit dem Destillierapparat, erwärmt gelinde und beginnt nach $^1/_2$ Stunde mit der Destillation. Th. F. Schmidt[3]) schlägt Reduktion mit Zink- und Eisenstaub in essigsaurer Lösung vor.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1892, **41**, 370.
[2]) Ebenda 1893, **42**, 370.
[3]) Chem.-Zeitung 1890, **14**, 1410.

b) K. Ulsch[1]) reduziert die Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung mittels reduzierten Eisens (Ferrum hydrogenio reductum) zu Ammoniak in folgender Weise:

In einen $^1/_2$ l Rundkolben mit flachem Boden, wie er für die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl benutzt wird, bringt man 25 ccm einer wässerigen Nitratlösung, welche höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes enthält — also 10 g Kalisalpeter oder etwa 8,0 g Natronsalpeter auf 500 ccm und hiervon 25 ccm —, setzt alsdann 10 ccm verdünnter Schwefelsäure von 1,35 spezifischem Gewicht (erhalten durch Mischen von ungefähr 2 Volumen Wasser mit 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure) und ferner 5 g des käuflichen Ferrum hydrogenio reductum zu. Um Verluste zu vermeiden, hängt man in den Hals des Kolbens ein spitz ausgezogenes, birnenförmiges, oben offenes Glasgefäß von 25 ccm Inhalt — ähnlich wie die birnenförmigen Glaskugeln, welche zum Bedecken der Glaskolben für die Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl dienen — und füllt dasselbe mit kaltem Wasser, so daß es gleichsam als Rückflußkühler dient.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, doch nicht zu stürmische Gasentwickelung und steigert die Hitze in dem Maße, als die Reaktion schwächer wird, so daß nach etwa 4 Minuten, vom Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwickelung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen des kondensierten Wassers an der Spitze der Birne leicht zu erkennen ist. Nachdem man etwa eine halbe Minute im schwachen Sieden erhalten hat, ist die Reduktion vollständig beendet.

Man verdünnt alsdann mit 50 ccm Wasser, übersättigt mit 20 ccm Natronlauge von 1,35 spezifischem Gewicht und destilliert das Ammoniak wie nach S. 139 und 140 in titrierte Schwefelsäure ab. Ein Zusatz von Zink vor der Destillation ist nicht erforderlich; ebenso sind nach Ulsch die bekannten Vorrichtungen zum Zurückhalten der zerstäubten alkalischen Flüssigkeiten unnötig. Da das gesamte Flüssigkeitsvolumen sehr gering ist, so wird alles Ammoniak durch etwa 5—7 Minuten dauerndes lebhaftes Kochen ausgetrieben.

Dieses Verfahren verdient wegen der Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung jetzt vor allen anderen Reduktionsverfahren den Vorzug.

3. Bestimmung der Salpetersäure mit dem Nitrometer. Diese Bestimmung beruht auf dem Grundsatz, daß Salpetersäureverbindungen durch konzentrierte Schwefelsäure zu Stickstoffoxyd zersetzt werden. Das letztere wird im Nitrometer gemessen und aus dem abgelesenen und reduzierten Volumen die Salpetersäure berechnet.

Da dieses Verfahren in agrikulturchemischen Laboratorien keine allgemeine Anwendung gefunden hat, so sei dasselbe hier bloß erwähnt und auf G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4. Auflage 1899, **1**, 122 und 279 verwiesen.

4. Bestimmung des Salpetersäure-Stickstoffs neben organischem Stickstoff. Zur Bestimmung des Salpetersäure-Stickstoffs neben organischem Stickstoff ist von jeher allgemein das vorhin unter 1. S. 144 beschriebene Verfahren in Gebrauch. Th. Pfeiffer und H. Thurmann[2]) haben aber gefunden, daß es, besonders beim Stallmist, leicht zu niedrige Ergebnisse liefert. Wenngleich P. Liechti und E. Ritter[3]) das Schlösingsche Verfahren nach weiteren Untersuchungen für völlig

---

1) Chem. Centralbl. 1890, II, 926.
2) Landw. Versuchs-Stationen 1896, **46**, 1.
3) Zeitschr. f. anal. Chemie 1903, **42**, 205.

einwandfrei erklären, hält Th. Pfeiffer[1]) sein Verfahren doch für richtiger; es mag daher hier ebenfalls beschrieben werden:

Von der zu untersuchenden Flüssigkeit werden 50 ccm oder mehr — bei Kontroll-Untersuchungen unter Zusatz einer abgemessenen Salpeterlösung — in ein Lintnersches Druckfläschchen eingefüllt und darin nach dem Hinzufügen von etwa 10 g Natriumhydroxyd etwa 8 Stunden auf 120—130° erhitzt, wozu ein gewöhnlicher kleiner Trockenschrank benutzt werden kann. Nach dem Erkalten wird der Flascheninhalt in einen Destillationskolben gegossen und der fest an der Flaschenwandung haftende Belag auf ein Filter gespült, welches selbstverständlich auf den Destillationskolben gesetzt wird. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und zurückgestellt. Inzwischen wird die Flüssigkeit, nachdem ihr Gehalt an Natriumhydroxyd durch Hinzufügen von Lauge auf die bei der Salpeterbestimmung übliche Höhe gebracht worden ist, so lange gekocht, bis keine Spur von Ammoniak mehr entweicht. Man überzeugt sich hiervon am sichersten durch zeitweises Aufsetzen eines Kugelrohres, wie es bei der Stickstoffbestimmung gebraucht wird; die ersten aus dem schräg gebogenen, etwas verlängerten Rohr abfließenden Wassertropfen dürfen keine alkalische Reaktion erkennen lassen; eine Prüfung der heißen Dämpfe ist viel weniger empfindlich.[2]) Hierauf wird der getrocknete Niederschlag dem Kolbeninhalt wieder zugesetzt, das Filter mit etwas Essigsäure und Wasser zur Gewinnung etwaiger noch am Papier haftenden Spuren von Nitraten ausgewaschen und nunmehr die Reduktion mit Zink-Eisen usw. in üblicher Weise bewirkt. Die Destillation erfordert wegen des erwähnten Schäumens große Vorsicht und muß nötigenfalls wiederholt werden. Das Erhitzen unter Druck scheint teilweise nur eine Lockerung der Stickstoffverbindungen zu bewirken; letztere zerfallen dann erst vollständig bei der erwähnten Behandlung.

C. Bestimmung der Phosphorsäure.

1. Bestimmung der freien Phosphorsäure.[3]) a) Maßanalytisches Verfahren. Von dem wässerigen Auszuge eines freie Phosphorsäure enthaltenden Düngers (Superphosphats) wird ein 1 g Substanz entsprechender Teil in einem Erlenmeyer-Kolben mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt und mit 2—3 Tropfen einer wässerigen Lösung von reinem Methylorange (1 : 1000) versetzt. Man titriert sodann mit Natronlauge, bis die rote Farbe in Gelb übergegangen ist.

Bezüglich der Einstellung der Natronlauge ist zu bemerken, daß man zweckmäßig eine Lösung reiner Phosphorsäure von genau ermitteltem Gehalte unter den gleichen Bedingungen wie oben verwendet, d. h. in ungefähr derselben Verdünnung, und die saure Lösung mit der Lauge, nicht umgekehrt, titriert. Der Farbenumschlag tritt ein, sobald das primäre Salz aus der Phosphorsäure nach folgender Gleichung gebildet ist: $H_3PO_4 + NaHO = NaH_2PO_4 + H_2O$. Empfehlenswert ist ein Übertitrieren der Superphosphatlösung mit Lauge, darauf folgendes Abfiltrieren des Niederschlags und Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses mit Säure in einem aliquoten Teile des Filtrats, damit man den Farbenumschlag besser erkennen kann. Das Übertitrieren bringt allerdings einen Fehler mit sich, darin begründet, daß Natronlauge durch den Niederschlag gebunden wird, und zwar um so mehr,

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1903, **42**, 612.

[2]) Wurde die Flüssigkeit alsdann zur Kontrolle in üblicher Weise längere Zeit weiter destilliert, so ließ sich in dem in titrierter Schwefelsäure aufgefangenen Destillat keine Spur von Ammoniak nachweisen, ein sicheres Zeichen, daß die Zersetzung vollständig beendigt war.

[3]) Nach den Vereinbarungen des Vereins deutscher Düngerfabrikanten. Berlin, (Weidmannsche Buchhandlung) 1903.

je mehr man über den durch Methylorange erkennbaren Punkt hinausgeht. Die zum Ausfällen verbrauchte Natronlauge kommt, wenn man den Niederschlag abfiltriert, nicht zur Zurücktitration; man verbraucht demnach zum Zurücktitrieren zu wenig Säure und folgert daraus fälschlich einen zu hohen Gehalt an freier Phosphorsäure. Es ist deshalb nötig, eine Korrektur anzubringen. (Bei gleichem Rohstoff und gleichem Überschuß ein gleicher Faktor.) 1 ccm Normal-Natronlauge (= 0,040 g NaOH) entspricht 0,098 g H_3PO_4.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren. 10 g des bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrockneten Düngers (Superphosphats) werden mit wasserfreiem Äther oder Alkohol in der Weise, wie dies bei Fettbestimmungen üblich ist, am Rückflußkühler etwa 2 Stunden ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols bezw. Äthers wird mit Wasser aufgenommen, wenn nötig, filtriert und die Phosphorsäure in üblicher Weise mit Magnesiamixtur gefällt. 1 Teil $Mg_2P_2O_7$ = 0,88 Teile H_3PO_4.

2. Wasserlösliche und Gesamt-Phosphorsäure. a) Maßanalytische Bestimmung. Es werden 25 ccm von der wässerigen Lösung, welche 0,5 g Substanz entsprechen, mit 25 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm einer essigsauren Ammonlösung (vergl. Lösungen No. 8 am Schluß) versetzt und auf 60—70° erwärmt. Um eine salzsaure Lösung, welche, wie z. B. bei Knochenmehl, nur Spuren von Eisenoxyd und Tonerde enthält, zu titrieren, wird mit Ammoniak schwach alkalisch, mit Essigsäure wieder schwach sauer gemacht und auf 60—70° erwärmt. Darauf läßt man ungefähr so viel Kubikzentimeter einer titrierten Uranacetat- oder Urannitratlösung (vergl. Lösungen No. 7 am Schluß) zulaufen, als Prozente Phosphorsäure vermutet werden können — denn da die Uranlösung so gestellt ist, daß 1 ccm = 0,005 g Phosphorsäure entspricht, so bedeutet bei Anwendung einer 0,5 g Substanz entsprechenden Lösung 1 ccm Uranlösung = 1 % Phosphorsäure —; man rührt nach dem Zusatz tüchtig um, bringt einen Tropfen der geklärten, zu prüfenden Flüssigkeit auf einen weißen Porzellanteller und daneben einen Tropfen frisch bereiteter konzentrierter Ferrocyankaliumlösung oder einige Körnchen des letzteren Salzes und beobachtet, ob beim Berühren der beiden Tropfen bezw. des Tropfens mit den Körnchen Salz eine braune Färbung oder Fällung (Uranferrocyanid) eintritt. Wenn nicht, so läßt man so lange je 0,5 oder 0,2 ccm Uranlösung zufließen, bis eine deutliche Reaktion eintritt, indem man zuletzt bis zum Kochen erhitzt. Jetzt werden nochmals 25 ccm Phosphorsäurelösung genommen, mit 25 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm essigsaurer Ammonlösung und darauf in der Kälte sofort bis auf 0,5 bezw. 0,2 ccm mit der beim ersten Versuch verbrauchten Anzahl ccm Uranlösung versetzt; man erwärmt wieder auf 90—100°, setzt so lange 0,1 bis 0,2 ccm Uranlösung zu, bis die entsprechende Reaktion mit Ferrocyankalium eintritt, bei welcher die Uranlösung eingestellt wurde.

Anm. Entsteht beim Erwärmen der ersten 25 ccm mit essigsaurem Ammon eine deutliche Trübung von phosphorsaurem Eisenoxyd + Tonerde, so wird die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure gewichtsanalytisch ausgeführt (siehe Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure). Schwache, nur opalisierende Trübungen können unter Umständen vernachlässigt werden.

Bezüglich der Ferrocyankaliumlösung sei bemerkt, daß sie häufig, nämlich alle 8—14 Tage, frisch bereitet werden muß, da die Reaktion bei längerem Aufbewahren der Lösung an Schärfe verliert.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranacetat- oder Urannitratlösung liefert nur bei eisen- und tonerdefreien Phosphaten einigermaßen zuverlässige und brauchbare Ergebnisse und findet daher heute kaum mehr Anwendung, zumal die sicherere gewichtsanalytische Bestimmung in der neuesten Ausbildung nicht viel mehr Zeit erfordert, als das maßanalytische Verfahren.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung. Für die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure sind zwei Verfahren, das sog. Molybdän- und das sog. Zitratverfahren, und zwar sowohl für die Ermittelung der wasserlöslichen wie wasserunlöslichen Phosphorsäure in Gebrauch.

α) **Molybdänverfahren.** Die Ausfällung der Phosphorsäure durch Ammonmolybdat kann für alle Abänderungen dieses Verfahrens nach folgender Vorschrift stattfinden:

25 bezw. 50 ccm der kieselsäurefreien Phosphatlösung (entsprechend 0,5 g bezw. 1,0 g Phosphat) werden in ein Becherglas gebracht und, falls die Lösung nicht schon salpetersauer ist, erst ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht[1]) und mit 100 ccm Molybdänlösung (auf 0,19 g Phosphorsäure nicht unter 50 ccm Molybdänlösung, vergl. Lösung No. 9 am Schluß) vermischt, bei 60—70° 3 Stunden[2]) lang im Wasserbade behandelt und mindestens 3 Stunden lang der Abkühlung überlassen und darauf filtriert. Zur Beschleunigung der Bildung des Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon wird zweckmäßig etwa 1/4 Vol. der Mischung an Ammoniumnitratlösung (750 g in 1 l) zugesetzt. Den Niederschlag wäscht man mittels wiederholter Dekantation im Becherglase durch ein kleines Filter mit einer Flüssigkeit, welche aus 100 Teilen der erwähnten Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 80 Teilen Wasser hergestellt ist (Lösung No. 10), oder mit einer Ammonnitratlösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure (Lösung No. 11) aus, bis die Kalkreaktion vollkommen verschwunden ist.[3])

Der Trichter mit dem darauf befindlichen geringen Teil des gelben Niederschlages wird, nachdem das Filter mit einer der angegebenen Flüssigkeiten ebenfalls vollständig ausgewaschen worden ist, alsdann über das Becherglas, in dem das Ausfällen stattfand, gebracht, das Filter mit möglichst wenig Ammoniakwasser (1 Teil Ammoniak und 3 Teile Wasser) so lange behandelt, bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hat, und dann mit heißem Wasser genügend (7—8-mal) ausgewaschen; sollte hierdurch nicht genügend Ammoniak in das darunter befindliche Gefäß zum Lösen des gelben Niederschlages gekommen sein, so setzt man so viel hinzu, bis sich der Niederschlag eben auflöst. Die Lösung muß vollkommen klar sein.

In der so hergestellten Lösung geschieht die Fällung der Phosphorsäure in folgender Weise:

---

[1]) Es muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß man keine salzsäurehaltige Lösung erst in dieser Weise behandeln und dann später bei 80—90° oder im siedenden Wasserbade mit Molybdänlösung fällen darf. Denn bei dieser Temperatur setzt sich das Chlorammonium mit der Salpetersäure zu salpetersaurem Ammon und Salzsäure um, es entstehen wieder Salzsäure bezw. Königswasser, welche lösend auf den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wirken bezw. die Bildung des Niederschlages beeinträchtigen.

Hat man eine salzsaure Lösung von Phosphaten und will diese mit Molybdänlösung fällen, so muß man sie mehrmals (2—3-mal) auf dem Wasserbade mit Salpetersäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit Salpetersäure aufnehmen, nötigenfalls filtrieren und erst diese Lösung mit Molybdänlösung fällen.

[2]) P. Wagner setzt bei kieselsäurereichen Phosphat-Lösungen (wie Thomasmehl) nur so lange ins Wasserbad, bis das Gemisch die Temperatur von 65° erreicht hat. Dehnt man die Erwärmung zu lange aus, so kann leicht Kieselsäure mit ausgeschieden werden. Diese Mitausscheidung von Kieselsäure erkennt man daran, daß der Niederschlag sich nur langsam löst und das Filtrat sich nur langsam klärt.

[3]) Die Prüfung auf Kalk erfolgt durch Versetzen von 1 ccm des Waschwassers mit durch ein wenig Schwefelsäure angesäuertem Alkohol; es darf hierdurch keine Trübung entstehen.

1. Verfahren von H. Fresenius: Die Lösung wird mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert, so daß sie nicht mehr als 70 ccm beträgt; man setzt nun 6—8 ccm Ammoniak von 0,925 spezifischem Gewicht hinzu, alsdann nach dem Abkühlen tropfenweise unter stetem Umrühren 20 ccm Magnesiamixtur und schließlich noch so viel unverdünntes Ammoniak, daß die Menge der im ganzen zugesetzten Ammoniakflüssigkeit (einschließlich der zuerst zugesetzten) etwa $^1/_4$ der Flüssigkeit beträgt, also gewöhnlich etwa 20 ccm.

2. Verfahren von M. Märcker: Die warme ammoniakalische Lösung wird möglichst scharf mit Salzsäure neutralisiert, abgekühlt, sofort tropfenweise mit 20 ccm einer nach Märcker bereiteten Magnesiamixtur (mit einem höheren Ammoniak- und Chlorammonium-Gehalt) ausgefällt und mit 25 ccm einer 5 $^0/_0$igen Ammoniakflüssigkeit versetzt.

3. Verfahren von P. Wagner: Der Molybdänniederschlag wird in etwa 100 ccm kaltem, 2 $^0/_0$-igem Ammoniak gelöst und diese Lösung tropfenweise unter stetem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamixtur versetzt.

In allen Fällen kann der Niederschlag nach 4-stündigem Stehen — Fresenius verlangt 12, Märcker 2 und Wagner 1—2 Stunden — abfiltriert werden; derselbe wird dann mit $2^1/_2$ $^0/_0$-iger Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, der Niederschlag kurze Zeit an der Luft oder im Trockenschrank schwach getrocknet oder auch direkt in einen Platintiegel gebracht, indem man das Filter oben zusammenfaltet und umgekehrt mit der Spitze nach oben in den Tiegel legt. Man erwärmt anfänglich bei bedecktem Tiegel mit kleiner, etwas abstehender Flamme, nach dem Verjagen der Feuchtigkeit unter Schieflegen des Tiegels etwa 10 Minuten stärker, bis das Filter verbrannt ist, und darauf 5 Minuten im Gebläse (oder auch in einer geeigneten Glühlampe).

Vielfach wird jetzt auch vorgezogen, den Niederschlag direkt durch einen durchlöcherten, mit ausgeglühtem Asbestfilter versehenen Goochschen Platintiegel oder besser noch durch einen Neubauerschen Tiegel[1]) zu filtrieren, darin direkt weiter zu behandeln und zu glühen.

Für das Molybdänverfahren ist folgendes zu beachten:

1. Gewisse Ammonsalze, besonders oxalsaures, zitronensaures Ammon, sowie organische Stoffe beeinträchtigen die Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung; freie Zitronensäure wirkt nach Tollens und v. Ollech[2]) nicht störend; P. Wagner[3]) sucht den etwaigen störenden Einfluß des Ammoniumzitrats bei der Bestimmung der zitratlöslichen

[1]) Beim „Neubauer-Tiegel" besteht die Filtrierschicht aus Platinschwamm; sollte diese Filtrierschicht in ihrer Filtrierfähigkeit nach einiger Zeit nachlassen, so genügt es, einige Male verdünntes Königswasser schwach erwärmt hindurchzusaugen, um jede beliebige Filtrierfähigkeit zu erzielen. Bekommt die Filtrierschicht nach häufigem Gebrauche etwa Risse, so daß das Filtrat trübe durchgeht, so wird eine Kleinigkeit, etwa 0,1 g Platinschwamm in Wasser verteilt durch das Filter gesaugt und nach dieser Auffüllung die Filtrierschicht einige Minuten in heller Weißglut erhalten; hierdurch werden die etwa entstandenen Poren geschlossen.

Der durch Fällen von Thomasphosphatlösungen mit Molybdänlösung erhaltene Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat läßt sich häufig nicht klar durch Goochsche oder Neubauersche Tiegel filtrieren. Dieser Niederschlag wird daher zweckmäßig auf aschefreiem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, zunächst im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle und schließlich 2 Minuten im Gebläse oder im Rößler-Ofen geglüht.

[2]) Journ. f. Landwirtschaft 1882, **30**, 519.

[3]) Chem.-Zeitung 1895, **19**, 1420.

Phosphorsäure durch Anwendung einer an Ammoniumnitrat reichen Molybdänsäurelösung aufzuheben, da Ammoniumnitrat die Fällung begünstigt.

Bei Gegenwart von 15 % Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst notwendigen Molybdänlösung zum Ausfällen, auch fällt der Molybdänsäureniederschlag unter den oben angegebenen Verhältnissen schneller und mit größerer Genauigkeit aus.

2. Das Auswaschen des Molybdänniederschlages mit angesäuerter Ammonnitratlösung liefert vollkommen genaue Ergebnisse. Nach P. Wagners Versuchen lösen 100 ccm verdünnte Molybdänlösung ebenso wie 100 ccm Ammoniumnitratlösung weniger als 1 mg P_2O_5 aus dem Molybdänniederschlag auf.

3. Ein allmähliches Zufügen der Magnesiamixtur ist unter allen Umständen geraten, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisiert hat.

4. Nach H. Neubauer[1]) können je nach der Abänderung des Molybdänverfahrens beim Glühen des pyrophosphorsauren Magnesiums Verluste entstehen; es sind dabei folgende Fälle zu beachten:

a) Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, welche keinen Magnesiumsalz-Überschuß enthält. Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken alsdann, daß der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht. Dann ist ein Teil der Phosphorsäure bei starker Glut flüchtig und das Ergebnis fällt zu niedrig aus.

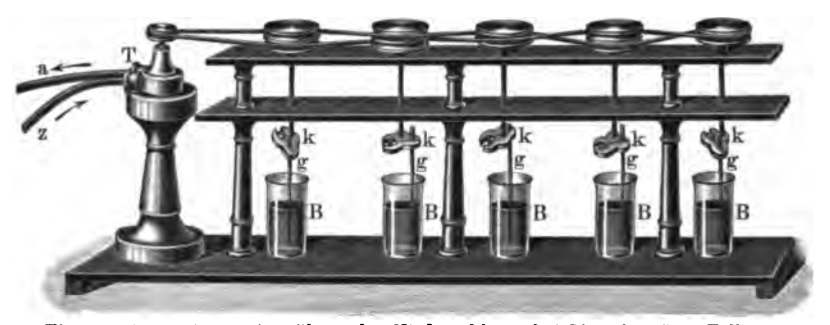


Fig. 24. Apparat zum Ausrühren des Niederschlages bei Phosphorsäure-Fällungen.

b) Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalz-Überschuß und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniak-Überschuß vorhanden. Die Folge ist, daß der Niederschlag die normale Zusammensetzung besitzt; das Ergebnis fällt richtig aus.

c) Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalz-Überschuß und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniak-Überschuß vorhanden. Die Folge ist, daß der Niederschlag mehr Magnesiumoxyd enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht; das Ergebnis fällt zu hoch aus.

β) **Zitratverfahren.** Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R. wird folgenderweise verfahren:

1. Zu 50 ccm der wässerigen, salz-, salpeter- oder schwefelsauren Lösung, entsprechend 0,1—0,2 g Phosphorsäure, werden direkt 20 ccm Zitronensäurelösung (Lösung No. 12a) hinzugefügt, mit 10 %-igem Ammoniak nahezu neutralisiert und die hierdurch erwärmte Flüssigkeit abgekühlt. Sodann werden tropfenweise 25 ccm Magnesiamixtur hinzugefügt, bis zur entstehenden Trübung gerührt. $^1/_3$ des Volumens 10 %-iges Ammoniak hinzugefügt, nochmals einige Minuten gerührt und am besten

[1]) H. Neubauer, Inaugural-Dissertation. Rostock 1893.

10—12 Stunden stehen gelassen, sodann filtriert, mit 2 %-igem Ammoniak ausgewaschen, geglüht und gewogen.

2. Oder statt Zitronensäure und Ammoniak setzt man nach P. Wagner zweckmäßig 50 ccm fertiger Zitratlösung (Lösung No. 12b) zu, führt darauf, ohne zu kühlen, tropfenweise 25 ccm Magnesiamixtur in die Mitte der Flüssigkeit ein, rührt 30 Minuten in einem Becherglase aus, filtriert sofort oder innerhalb der nächsten 2 Stunden durch einen Gooch- oder Neubauer-Tiegel und wäscht wie oben mit 2 %-igem Ammoniak aus.

3. Auch kann man nach Böttcher zu 50 ccm der nicht länger als 1 Stunde gestandenen Phosphatlösung direkt 50 ccm Zitrat-Magnesiamixtur (Lösung No. 12c) zusetzen und wie unter 1. verfahren.

Letzteres Verfahren No. 3 ist zurzeit von dem Verbande landw. Versuchs-Stationen als allgemein empfehlenswert vereinbart worden.

Anm. 1. Bei Fällung der Phosphorsäure nach dem Zitratverfahren geht stets etwas und um so mehr Kalk mit in den Niederschlag über, je reicher die Lösung an Kalk ist. Für gewöhnlich hat indes dieser Umstand keinen Einfluß auf das Ergebnis, d. h. auf den aus dem gewogenen Niederschlag berechneten Phosphorsäuregehalt, weil dafür eine entsprechende Menge phosphorsaures Ammonmagnesium in Lösung bleibt. Bei kalkreichen Düngerlösungen, wie z. B. von Thomasphosphatmehl, kann dieser Fehler indes ein merklicher werden, weshalb man solche Phosphate zweckmäßig mit Schwefelsäure aufschließt, wodurch ein großer Teil des Kalkes als Gips ausgeschieden wird.



Fig. 25.
Trockenvorrichtung für Phosphorsäure-Niederschläge.

Anm. 2. Bei Gegenwart von Mangan findet man, wie A. Stutzer angibt, nach dem Zitratverfahren etwas zu niedrige Ergebnisse; dieser Fehler läßt sich aber durch Zusatz einer etwas größeren Menge von Magnesiamixtur vermeiden.

Im übrigen ist das Zitratverfahren, unter Beachtung der vorstehend angegebenen Gesichtspunkte, eben so einfach als zuverlässig.

Für die Filtration bedient man sich sehr zweckmäßig auch hier des Neubauerschen Tiegels.

Anm. 3. Zum Ausrühren des Niederschlages kann man sich zweckmäßig der von A. Stutzer angegebenen Rührvorrichtung[1]) bedienen, welche sich nach hiesiger Einrichtung mittels einer Laboratoriumsturbine durch Druckleitungswasser treiben läßt; Fig. 24 S. 154 veranschaulicht den Gebrauch dieses Rührapparates. Es bedeutet z Wasser-Zufluß, a Wasser-Abfluß, B Becherglas, g Glasstab, k Klemme für Glasstab. Der Apparat wird auch in Kreisform für 12 Bestimmungen und mit selbsttätiger Zufluß-Einrichtung angefertigt. G. Fuchs[2]) hat einen Rührapparat ähnlicher Form angefertigt, bei welchem die leicht unwirksam werdende Schnur durch kleine Zahnrädchen, welche die Bewegung übertragen, ersetzt ist.

Anm. 4. Zum Vortrocknen des im Gooch- oder Neubauer-Tiegel filtrierten Niederschlages kann man sich besonders bei Massenbestimmungen von Phosphorsäure der obenstehenden Heizvorrichtung[3]) (Fig. 25) bedienen. Dieselbe besteht aus einem eisernen

---

[1]) Die Vorrichtung kann von C. Gerhardt-Bonn oder Jul. Schäfer-Bonn bezogen werden.

[2]) Chem.-Zeitung 1897, 21, 372.

[3]) Die Trockenvorrichtung wird von der Firma Fr. Hugershoff in Leipzig angefertigt.

Ofen mit Eisenplatte, unter welcher ein Schlangenbrenner angebracht ist. Auf die Eisenplatte wird das Tragegestell von Nickel für 5 Tiegel aufgesetzt und kann dieses nach dem Ausglühen des Niederschlages direkt unter einen großen Exsikkator gesetzt werden.

3. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure. Dieses Verfahren kommt zwar vorwiegend nur für das Thomasphosphatmehl in Anwendung, mag hier aber unter den allgemeinen Untersuchungsverfahren besprochen werden, weil es auch für sonstige Phosphate (Boden usw.) anwendbar ist.

Man verwendet für diesen Zweck eine 2 %-ige Zitronensäure (vergl. Lösung No. 13a) und bewirkt die Lösung im Rotierapparat (vergl. unter Thomasmehl). Die so erhaltene Lösung, die nach dem Schütteln sofort oder innerhalb der nächsten Stunde filtriert werden muß, kann, um den störenden Einfluß von etwas vorhandener gelöster Kieselsäure z. B. bei Thomasphosphatmehl zu beseitigen, nach verschiedenen Verfahren auf ihren Gehalt an Phosphorsäure untersucht werden:

a) Nach den Vereinbarungen des Verbandes Landw. Versuchs-Stationen i. D. R.: „Bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen ist nach dem von O. Kellner (Chem.-Ztg. 1902, **26**, 1151) angegebenen Verfahren[1]) zu prüfen, ob ein Thomasmehl vorliegt, das, nach dem Verbandsverfahren — Verfahren Böttcher — untersucht, ein unrichtiges und zwar zu hohes Untersuchungsergebnis erwarten läßt. Fällt die Kellnersche Reaktion positiv aus, so ist vor Ausfällung der Phosphorsäure die Kieselsäure abzuscheiden und dies im Untersuchungsbericht mitzuteilen.

Die Kieselsäure ist wie folgt abzuscheiden:

100 ccm des zitronensauren Auszuges werden unter Zusatz von 7,5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 oder 5 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup eingedampft; der Abdampfrückstand wird noch heiß mit 1,5—2,0 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 gründlich verrührt und mit so viel Wasser gelöst, als zum Auffüllen zu 100 ccm erforderlich ist; in 50 ccm des Filtrats wird die Phosphorsäure nach dem direkten Verfahren bestimmt."

b) Durch direkte Fällung mit Eisen-Magnesia-Mixtur. Nach P. Wagner[2]) werden 50 ccm des Filtrats (0,5 g Phosphat entsprechend) in ein Becherglas abpipettiert, dieses unter den Rührapparat (S. 152) gebracht und letzterer in schnelle Bewegung gesetzt (etwa 250—300 Umdrehungen in der Minute). Ist dieses geschehen, so fügt man 50 ccm Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur (Lösung **12 d**) zu und rührt unter Kühlhaltung des Becherglases (14—18°) 30 Minuten lang aus. Der entstandene Niederschlag wird dann sogleich oder innerhalb der nächsten 2 Stunden im Gooch- oder Neubauer-Tiegel gesammelt, mit 2 %-igem Ammoniak ausgewaschen und in bekannter Weise weiter behandelt.

---

[1]) Vorprüfung nach O. Kellner: 50 ccm des zitronensauren Auszuges werden mit 50 ccm ammoniakalischer Zitratlösung ungefähr eine Minute lang gekocht und dann 5—10 Minuten beiseite gestellt. Ist ein die Böttchersche direkte Fällung störender Gehalt an löslicher Kieselsäure vorhanden, so scheidet sich aus der Lösung ein in Salzsäure nicht vollständig auflösbarer Niederschlag aus. Als ammoniakalische Zitratlösung ist die in den Landw. Versuchs-Stationen 1893, **42**, 105 angegebene zu verwenden: 1100 g Zitronensäure, 4000 g 24 %-iges Ammoniak mit Wasser zu 10 l aufgefüllt. (Landw. Versuchs-Stationen 1904, **60**, 220.)

[2]) P. Wagner, Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure. Berlin 1903, 104 u. ff.

Die Fällbarkeit der Kieselsäure in der Zitronensäure-Lösung steigert sich von Stunde zu Stunde; sobald aus dem Zitronensäure-Auszug die Phosphorsäure ausgefällt ist, wird die Fällbarkeit der Kieselsäure sehr gering; die Fällbarkeit der Kieselsäure soll vorwiegend durch Mangel an Eisen erhöht werden.

Aus diesen Gründen empfiehlt P. Wagner, genau nach der vorstehenden Vorschrift zu verfahren.

c) Fällung mit Molybdänlösung. 50 ccm des Filtrats werden in ein Becherglas gebracht und mit 80—100 ccm Molybdänlösung versetzt. Die Mischung wird durch Einstellen ins Wasserbad auf etwa 65° erwärmt, das Becherglas alsdann herausgenommen, beiseite gestellt und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Niederschlag mit 1%-iger Salpetersäure sorgfältig ausgewaschen und in etwa 100 ccm (nicht erwärmtem) 2%-igem Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter beständigem Umrühren tropfenweise mit 15 ccm Magnesiamixtur versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und etwa 2 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat wird, weil er sich durch einen Gooch- oder Neubauer-Tiegel nicht klar filtrieren läßt, auf einem aschefreien Filter gesammelt und wie sonst weiter behandelt.

Anm. Eine Verunreinigung des Molybdän-Niederschlages mit Kieselsäure erkennt man, wie schon oben bemerkt, an der langsam erfolgenden Auflösung in Ammoniak und an der unklaren oder sich nur langsam klärenden Lösung des letzteren.

Wird die Lösung erst nach längerem Stehen klar, so ist wie folgt zu verfahren: Man fällt die ammoniakalische Lösung mit Magnesiamixtur, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, setzt das Becherglas unter den Trichter, wäscht das Filter mit etwa 100 ccm ½%-iger Salzsäure aus und fügt dem Filtrat unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren 20 ccm einer Mischung aus 1 Teil Magnesiamixtur und 2 Teilen 20%-igem Ammoniak zu. Die weitere Behandlung ist dann wie oben.

d) Verfahren von Naumann.[1]) 100 ccm des Filtrats der Zitronensäure-Lösung werden in einen 250 ccm-Kolben gebracht und, um die Ausscheidung von zitronensaurem Kalk zu vermeiden, mit 8 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt; die Lösung wird bei anfänglich kleiner Flamme bis auf 25 ccm eingekocht, welcher Zeitpunkt an dem zeitweisen Stoßen bemerkt wird, der Kolben vom Feuer heruntergenommen und abgekühlt; zu dem Inhalt gibt man alsdann entweder nur 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure oder ein Gemisch von 25 ccm Schwefelsäure und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure. Die Flüssigkeit gerät sofort unter Entwickelung braunroter Dämpfe wieder ins Sieden und kann zur Abscheidung der Kieselsäure gleich wieder auf die Flamme gebracht werden. Nach 10 Minuten beginnen sich weiße Dämpfe zu bilden, die das Ende der Behandlung anzeigen. Nach dem Erkalten der mit ausgefälltem Gips durchsetzten Flüssigkeit wird Wasser zugegeben, abgekühlt, schließlich bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und durch ein trocknes Filter filtriert. Von dem Filtrat werden 125 ccm = 0,5 g Substanz mit etwa 35 ccm konzentriertem Ammoniak, weiter nach dem Abkühlen mit 50 ccm 24%-iger Ammoniumzitratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt. Der Niederschlag wird entweder stark ausgeschüttelt bezw. ausgerührt, sofort oder nach kurzer Zeit filtriert und in üblicher Weise weiter behandelt.

e) Verfahren von P. Wagner und R. Kunze. Da die durch Zitronensäure gelöste Kieselsäure sehr leicht mit dem Niederschlage von Magnesium-Ammonphosphat mit ausfällt, wenn die Temperatur der Lösung nur wenig erhöht wird, so verfahren Wagner und Kunze nach einem weiteren Vorschlage zur Erzielung richtiger Ergebnisse in der Weise, daß sie die Phosphorsäure mit zitrathaltiger

---

[1]) Chem.-Ztg. 1903, 27, 120.

Magnesiamixtur bei erhöhter Temperatur ausfällen, den Niederschlag wieder lösen, die Kieselsäure abfiltrieren und das Filtrat mit Ammoniak versetzen.

100 ccm des zitronensauren Thomasmehlauszugs werden in ein 200 ccm-Kölbchen gebracht und mit 50 ccm Zitratmagnesiamischung (siehe Lösung 12e) versetzt. Man läßt die Mischung ungefähr 5 Minuten unter öfterem Umschwenken des Kölbchens stehen, stellt sie dann ins Wasserbad, fügt nach ungefähr 15 Minuten 10 ccm 20 %-iger Salzsäure zu, läßt erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden mit 25 ccm 20 %-igem Ammoniak eine halbe Stunde lang ausgerührt und der Niederschlag wie üblich weiter behandelt.

Als Wasserbad benutzen Wagner und Kunze ein aus verzinktem Kupferblech gearbeitetes rundes Gefäß von 36 cm Durchmesser und 12 cm Höhe, zu dessen Erwärmung auf etwa 90° ein einfacher Bunsenbrenner ausreicht. In dieses Gefäß paßt ein durchlöchertes Blechgestell, in welchem in kreisförmiger Anordnung 10 Abteilungen angebracht sind. In diese Abteilungen werden die Kölbchen gestellt. Das Gestell, welches in seiner Mitte mit einem Griff versehen ist, wird in das Wasserbad getaucht, nach 15 Minuten herausgehoben und in ein gleichgroßes Kühlbecken gebracht.

Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche ist für die Bestimmung der Phosphorsäure in allen Düngemitteln (Rohphosphate vorläufig ausgeschlossen) und zwar auch bei Schiedsanalysen das direkte (Böttchersche) Zitratverfahren (vergl. β No. 3 S. 153) allein zulässig. Die Anwendung des Molybdänverfahrens würde hiernach nur auf Rohphosphate beschränkt bleiben.

4. Zitratlösliche Phosphorsäure. Für die Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure sind zwei Verfahren in Gebrauch: das von P. Wagner und das von A. Petermann. Beide unterscheiden sich in etwas durch die Verschiedenheit der Zitratlösung.

a) Verfahren von P. Wagner. 5 g des zu untersuchenden Düngers (Superphosphat oder Präzipitat) werden mit verdünnter Wagnerscher Zitratlösung (Lösung 13bα) unter Abschlämmen fein zerrieben, in eine Halbliterflasche gespült und mit verdünnter Zitratlösung bis zur Marke aufgefüllt. Die Mischung bleibt dann bei 13—18° Zimmertemperatur entweder unter öfterem Umschütteln etwa 18 Stunden stehen oder wird in einem Rotier- oder Schüttelapparat 30 Minuten geschüttelt; beide Behandlungsweisen liefern gleiche Ergebnisse. Von dem Filtrat werden 50 ccm mit so viel Molybdänlösung (Lösung No. 9 am Schluß) versetzt, daß auf 1 mg P_2O_5 1 ccm Molybdänlösung kommt, und dann, wie vorstehend angegeben ist, weiter behandelt.

b) Verfahren von Petermann. Superphosphate und Präzipitate werden nach diesem Verfahren verschieden behandelt.

α) Superphosphate. Von mehr als 10 % Phosphorsäure enthaltenden Superphosphaten werden 2,5 g, von weniger als 10 % Phosphorsäure enthaltenden Superphosphaten und zusammengesetzten Düngern werden 5 g in einem kleinen Glasmörser zuerst trocken, dann nach Zusatz von 20—25 ccm Wasser innig verrieben, die Flüssigkeit auf ein Filter dekantiert und in einen 250 ccm-Kolben filtriert; der Rückstand im Mörser wird noch 3-mal in derselben Weise behandelt, dann selbst auf das Filter gebracht und so lange mittels Wassers ausgewaschen, bis das Filtrat etwa 200 ccm beträgt. In 50 ccm des mit Salpetersäure angesäuerten und auf 250 ccm aufgefüllten und gemischten Filtrates kann man die wasserlösliche Phosphorsäure nach dem Molybdän- oder Zitratverfahren bestimmen. Der Rückstand dagegen wird samt Filter in einen 250 ccm-Kolben gebracht und darin mit 100 ccm Petermannscher Zitratlösung (Lösung No. 13bβ) so lange geschüttelt,

bis das Papier vollständig zerteilt ist; darauf läßt man 15 Stunden bei Zimmertemperatur und 1 Stunde im Wasserbade bei 40° einwirken, füllt nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert. Auch von diesem Filtrat dienen 50 ccm zur Bestimmung der Phosphorsäure (also der zitratlöslichen) nach dem Molybdän- oder Zitratverfahren. Will man wasserlösliche und zitratlösliche Phosphorsäure zusammen, d. h. die Summe beider bestimmen, so kann man auch 50 ccm des ersten und zweiten Filtrats vereinigen und nach einem der Verfahren weiter behandeln.

β) Präzipitate. Von Präzipitaten wird 1 g Substanz mit 100 ccm der Lösung (13 b *β*) in einer Reibschale zerrieben, in einen 250 ccm-Kolben gespült, die Mischung ebenfalls 15 Stunden bei Zimmertemperatur unter Umschütteln stehen gelassen, 1 Stunde im Wasserbade bei 40° behandelt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat werden 50 ccm mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure gekocht und die Phosphorsäure entweder nach dem Molybdän- oder Zitratverfahren bestimmt; bei Anwendung des letzteren Verfahrens wird mit Ammoniak neutralisiert, mit 15 ccm Zitratlösung und 10 ccm Ammoniak von 0,91 spez. Gewicht, sowie weiter tropfenweise mit 25 ccm Magnesiamixtur versetzt und durch 1/2-stündiges Rühren ausgefällt.

D. Kalibestimmung.

Zur Bestimmung des Kalis in den Düngemitteln sind jetzt mehrere Verfahren in Gebrauch.

1. Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid, bezw. in Form des hieraus abgeschiedenen Platins. Zur Bestimmung des Kalis in Düngerlösungen als Kaliumplatinchlorid muß erst die Schwefelsäure und Phosphorsäure entfernt werden. Die salzsaure kalihaltige Lösung wird dieserhalb zum Kochen erhitzt, zunächst behufs Abscheidung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum versetzt, erkalten und absitzen gelassen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird erhitzt, bei Vorhandensein von viel Phosphorsäure mit Eisenchlorid versetzt, ammoniakalisch gemacht und so lange mit Ammonkarbonatlösung versetzt, als eine Fällung entsteht. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird filtriert, ausgewaschen und das Filtrat nebst Waschwasser in Ermangelung von großen geräumigen Platinschalen in einer gut glasierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Im übrigen verfährt man in derselben Weise, wie unter Boden S. 29 angegeben worden ist.

Faßbänder empfiehlt, das durch Reduktion mit ameisensaurem Natrium aus dem Kaliumplatinchlorid erhaltene Platin zu wägen.

J. H. Vogel und H. Häfcke[1]) versetzen nach dem Eindampfen von 50 ccm der wässerigen Lösung = 1 g Substanz zur Abscheidung von Kalk und Magnesia mit 20 ccm neutralem kohlensaurem Ammon, filtrieren nach 12-stündigem Stehen, waschen mit 10—15 ccm des Fällungsmittels aus und dampfen das Filtrat nach Zusatz von sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure zur Trockne ein. Aus dem Trockenrückstand werden die Ammonsalze durch Glühen vertrieben; der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und durch ein kleines Filter in eine gut glasierte, glatte Porzellanschale filtriert. Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure mit Platinchlorid verdampft, bis die zähflüssige Masse beim Erkalten erstarrt und nicht mehr nach Salzsäure riecht. Nach dem völligen Erkalten wird die Kristallmasse mit 20—25 ccm eines Gemisches von 2 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Äther übergossen, mit Hilfe eines kleinen Achat-

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1896, **47**, 97.

pistills fein zerrieben und nach 15 Minuten langem Stehen filtriert. Zur Filtration dienen gut glasierte Porzellantiegel mit Siebboden nach Gooch, welche ein Asbestfilter haben. Der Niederschlag wird mit Äther-Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, dann getrocknet und das Kaliumplatinchlorid im Wasserstoffstrom reduziert. Durch Auswaschen mit heißem Wasser wird das vorhandene Natriumsulfat und Chlorkalium entfernt; das reduzierte Platin bleibt zurück, welches nach dem Trocknen und Glühen gewogen werden kann.

Dieses Verfahren eignet sich sehr gut zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen, indem dazu die nach dem Kjeldahl-Verfahren erhaltene schwefelsaure Lösung verwendet werden kann; es werden so die bei der Veraschung unvermeidlichen Verluste an Kali vermieden.

Neubauer hat das alte Finkenersche Verfahren, nach dem das metallisch abgeschiedene Platin gewogen wird, in folgender Form empfohlen:[1])

Von der in der üblichen Weise hergestellten wässerigen Lösung des Kalisalzes werden 25 ccm entsprechend 0,5 g Substanz direkt mit einigen Tropfen Salzsäure und so viel Platinchloridlösung eingedampft, daß nach Bildung des Kaliumdoppelsalzes noch ein kleiner Überschuß bleibt. Das Eindampfen geschieht in einer gut glasierten, geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade und wird so weit fortgesetzt, bis eine merkliche Verflüchtigung nicht mehr stattfindet. Man läßt erkalten, durchfeuchtet die Masse mit etwa 1 ccm Wasser und zerreibt sie sehr sorgfältig mit einem am Ende breitgedrückten Glasstab. Man setzt alsdann mindestens 30 ccm käuflichen Alkohol (von etwa 93—96 Volumprozent) in Mengen von je etwa 10 ccm zu und verreibt nach jedesmaligem Zusatz gründlich mit dem Glasstab. Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Magnesiumsulfat nimmt die Salzmasse zunächst eine weiche, käsige Beschaffenheit an, wird aber schließlich hart und kristallinisch. Man läßt die Schale bedeckt etwa $^1/_4$ Stunde lang stehen und reibt von Zeit zu Zeit den Niederschlag durch. Sodann filtriert man durch ein in einem Goochschen Platintiegel befindliches Asbestfilter, indem man die Flüssigkeit möglichst dekantiert und mit unverdünntem Alkohol unter gehörigem Verreiben mit dem Glasstab gründlich auswäscht. Man spült die gesamte Salzmasse mit Alkohol in den Tiegel, verdrängt die letzten Reste Alkohol durch Aufgießen von etwas Äther, den man durch rasches Durchsaugen von Luft verdunsten läßt. Man erhitzt das Kaliumplatinchlorid nebst den noch vorhandenen anderen Salzen gelinde im Strom eines reduzierenden Gases, und zwar kann man sich statt des Wasserstoffgases auch des Leuchtgases bedienen. Man leitet das Gas in nicht zu schwachem Strom durch einen durchbohrten Deckel in den Tiegel. Um den Gasstrom regeln zu können, verbindet man den Zuleitungsschlauch mit einer mit etwas Wasser beschickten Gaswaschflasche. Nachdem der Gashahn richtig eingestellt ist, entfernt man die Flasche wieder, leitet das Gas direkt in den Tiegel und kann nun unverzüglich mit dem Erhitzen beginnen. Man erwärmt zunächst mit ganz kleiner Flamme, weil sonst leicht durch Dekrepitation der Kristalle und durch die Salzsäureentwickelung gerade zu Anfang Platinteilchen emporgewirbelt werden und dadurch Verluste entstehen können. Nach etwa 6 Minuten vergrößert man die Flamme ein wenig, so daß der Boden des Tiegels (also der angesetzte Platinschuh) in der Mitte nur eben sichtbare, ganz dunkle Rotglut zeigt. In diesem Zustande läßt man den Tiegel mindestens 20 Minuten, stellt dann das Gas ab, läßt den Tiegel erkalten, befeuchtet den Inhalt zunächst mit kaltem Wasser, saugt sodann etwa 15-mal heißes Wasser durch, bis die leicht

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1900, **39**, 481 und Landw. Versuchs-Stationen 1901, **51**, 38; 1902, **56**, 37; 1902, **57**, 11 u. 461.

löslichen Salze völlig ausgewaschen sind, füllt den Tiegel mit 5 %-iger Salpetersäure voll und läßt diese, ohne zu saugen, mindestens 1/2 Stunde lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit immer wieder etwas nachgießt. Sodann saugt man die Säure ab, wäscht gründlich mit heißem Wasser nach, trocknet und glüht das erhaltene Platin. Das Gewicht ergibt, mit 0,481 multipliziert, die entsprechende Gewichtsmenge Kaliumoxyd (K_2O). Es empfiehlt sich, besonders bei Anwesenheit von viel Calciumsulfat, die Behandlung mit Salpetersäure nochmals zu wiederholen, um ganz sicher zu sein, daß alle Salze vollständig entfernt sind.

M. Passon[1]) gibt ein vereinfachtes Verfahren zur schnellen Bestimmung des Kalis im Kainit und dem 40 %-igen Düngesalz an, worauf hier nur verwiesen werden mag.

2. Bestimmung des Kalis als überchlorsaures Kalium. Bei der Bestimmung des Kalis mittels Überchlorsäure in Kalisalzen wird nach einer Mitteilung des Syndikates der Kaliwerke an den Verein deutscher Düngerfabrikanten[2]) wie folgt verfahren: 13,455 g der fein zerriebenen Kalisalze werden unter Zusatz von 3—4 ccm salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung zu 500 ccm aufgelöst. 20 ccm[3]) des Filtrates (= 0,5382 g Salz) werden in einer flachen Glas- oder Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit der 1 1/2-fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure[4]) (durchweg 5 ccm einer 20 %-igen Lösung von Überchlorsäure) auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und sich weiße Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Der erkaltete Rückstand wird alsdann mit 15 ccm 96 %-igem Alkohol, dem 0,2 % Überchlorsäure zugesetzt ist, verrieben, absitzen gelassen, die Flüssigkeit durch einen Neubauer-Tiegel filtriert, der Rückstand von Kaliumperchlorat noch 2-mal in derselben Weise behandelt, dann erst das Perchlorat ganz in den Tiegel gebracht und mit 0,3 % Überchlorsäure enthaltendem Alkohol ausgewaschen. Schließlich wird der Niederschlag mit möglichst wenig reinem Alkohol — das Filtrat soll höchstens 75 ccm betragen — zur Verdrängung der Überchlorsäure abgespritzt, etwa 1/2 Stunde bei 120—130° getrocknet und gewogen. — 1 mg Kaliumperchlorat = 0,1 % Kaliumchlorid = 0,0632 % Kali.[5]) Oder 1 Teil $KClO_4$ = 0,538 Teile KCl = 0,629 Teile K_2SO_4 = 0,340 Teile K_2O.

Bezüglich der übrigen in der Staßfurter Kaliindustrie gebräuchlichen Untersuchungsverfahren muß auf die Literatur[6]) verwiesen werden.

E. Bestimmung von Eisenoxyd, Tonerde, Mangan, Kalk und Magnesia.

Die Bestimmung des Eisenoxyds und der Tonerde, sowie des Mangans, des Kalkes und der Magnesia in den Phosphaten kann wie bei Boden S. 24—28 oder wie in der Pflanzenasche (siehe diese) vorgenommen werden. Weil aber hier der Überschuß an Phosphorsäure gegenüber dem Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde störend

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 1263.

[2]) Methoden z. Untersuchung d. Kunstdüngemittel. Berlin (Weidmannsche Buchhandlung) 1903, 21.

[3]) Hat man mehr als 20 ccm Lösung (entsprechend 0,5 g Substanz) angewendet, so verdampft man letztere erst bis auf 20 ccm.

[4]) Vom Salzbergwerk Neustaßfurt bei Löderburg zu beziehen.

[5]) Der V. intern. Kongreß f. angew. Chemie hat die Bestimmung mit Überchlorsäure und Platinchlorid für zulässig erklärt. Auch A. Aumann (Landw. Versuchs-Stationen 1904, 60, 231) hat damit sehr günstige Ergebnisse erzielt, die wir bestätigen können.

[6]) v. Gruber, Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, 510; Lunge, Untersuchungsmethoden 1899, 1, 454 und Methoden z. Unters. d. Kunstdüngemittel. Berlin (Weidmannsche Buchhandlung) 1903.

wirkt und der durch Natrium- oder Ammoniumazetat erhaltene Niederschlg wiederholt (wenigstens 1-mal) wieder gelöst, nochmals gefällt und das zweite Filtrat mit dem ersten vereinigt und eingedunstet werden muß, so hat man für die Bestimmung vorstehender Bestandteile abgekürztere und doch genügend sichere Verfahren ausgearbeitet.

1. Verfahren von E. Glaser[1]) **zur Bestimmung von Eisenoxyd, Tonerde und Kalk.** 5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht sowie in etwa 12,5 ccm Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm Filtrat (= 1 g Substanz) werden in einen Kolben von 250 ccm gegeben und dazu 25 ccm Schwefelsäure von 1,84 spez. Gewicht gesetzt.

Man läßt den Kolben etwa fünf Minuten stehen und schüttelt ihn einige Male, setzt dann etwa 100 ccm 95 $^0/_0$-igen Alkohol zu und kühlt den Kolben ab, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Kontraktion statt. Man lüftet den Stöpsel, füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von neuem. Nach halbstündigem Stehen wird filtriert. 100 ccm Filtrat (= 0,4 g Substanz) werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol entfernt ist. Die alkoholfreie Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Man setzt zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens.

Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Man läßt erkalten, filtriert ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd plus phosphorsaure Tonerde. Die Hälfte des ermittelten Gewichtes nimmt man als aus $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bestehend an.

Das Glasersche Verfahren, welches sich in $1^1/_2$—2 Stunden ausführen läßt, liefert unter gewöhnlichen Verhältnissen genügend richtige Ergebnisse; nur in Streitfällen soll es nach den Vereinbarungen des Vereins deutscher Düngerfabrikanten durch das folgende Jonessche Verfahren ersetzt werden.

2. Verfahren von R. Jones[2]) **zur Bestimmung von Eisenoxyd, Tonerde und Kalk.** 10 g Substanz werden mit 25 ccm Salzsäure gelöst und zu 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung = 1 g Substanz werden in einem Becherglase zur Hälfte eingedampft, noch heiß mit 10 ccm Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure zu 5 Teilen Wasser) versetzt, umgerührt, 150 ccm absoluter Alkohol zugesetzt und nochmals gemischt. Nach 3 Stunden wird der schwefelsaure Kalk auf einem Filter gesammelt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Man filtriert alsdann in einen Erlenmeyer-Kolben von 400 bis 500 ccm Inhalt und wäscht so lange aus, bis die letzten 10 Tropfen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, durch einen Tropfen Methylorangelösung nicht mehr gerötet werden. Eine Wasserluftpumpe leistet beim Auswaschen gute Dienste. Von dem Inhalt des Kolbens wird der Alkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in ein Becherglas gespült, bei Anwesenheit von organischen Stoffen mit Brom-Salzsäure oxydiert, mit Ammoniak schwach übersättigt und darauf erhitzt, bis alles überschüssige Ammoniak verjagt ist. Das letztere ist wesentlich, da sich sonst Magnesia dem Eisenphosphatniederschlage beimischt. Der Niederschlag wird filtriert, die am Glase haftenden Reste mittels Wischers und kalten Wassers auf das Filter gebracht, das Filter viermal mit kochendem Wasser ausgewaschen, ohne daß der Niederschlag aufgerührt wird. Auf diese Weise erhält man stets klare Filtrate. Wer noch sicherer gehen will, kann nach dem Vorschlage von Fresenius

[1]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1889, 636

[2]) Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Berlin 1903, 9.

dem Waschwasser etwas salpetersaures Ammoniak zusetzen, welches selbstverständlich nicht sauer sein darf. Der Niederschlag wird geglüht und gewogen.

Auch für diesen Niederschlag (Eisen-Aluminiumphosphat) nimmt man die Hälfte des Gewichtes als aus Eisenoxyd + Tonerde bestehend an. Ist eine genaue getrennte Bestimmung der drei Bestandteile erwünscht, so nimmt man von Anfang zweckmäßig 3-mal je 50 ccm, behandelt jede Probe für sich, wie oben angegeben, bestimmt in der einen Probe die Gesamtmenge von Phosphorsäure + Tonerde + Eisenoxyd, den Niederschlag der 2. ten Probe löst man in Salpetersäure und bestimmt darin die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren, in der 3. ten Probe reduziert man nach dem Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure das Eisenoxyd mittels chemisch reinen Zinks usw. (S. 19)[1]) zu Eisenoxydul und titriert mit Kaliumpermanganat-Lösung von bekanntem Gehalt; durch Abzug der ermittelten Menge Phosphorsäure und Eisenoxyd vom Gesamt-Niederschlage erhält man die Menge Tonerde. Da aber der Niederschlag der Sesquioxyde auch etwa vorhandenes Mangan mit einschließt, so muß dieses für sich bestimmt (vergl. No. 5) und von der Gesamtmenge der berechneten Sesquioxyde in Abzug gebracht werden.

Zur gleichzeitigen quantitativen Bestimmung des Kalkes bringt man das vorhin abgeschiedene und ausgewaschene Calciumsulfat in eine Platinschale, legt das Filter darauf, brennt den Spiritus weg und glüht bei mäßiger Flamme bis zum beständigen Gewicht.

Die Magnesia dagegen fällt man in dem Filtrat des Eisen-Aluminiumphosphatniederschlages durch Zusatz von Ammoniak und nötigenfalls phosphorsaurem Natrium, läßt 12 Stunden stehen und verfährt wie bekannt.

3. Verfahren von H. Lasne[2]) zur Bestimmung der Tonerde. Lasne schlägt zur Bestimmung der Tonerde in den Phosphaten die Fällung der noch mit überschüssiger Phosphorsäure versetzten Phosphatlösung mit Natronlauge in Nickelgefäßen und ein einstündiges Erwärmen des Gemisches bei 100° vor, wodurch Tonerdephosphat gelöst wird; in dem Filtrat wird dann das Tonerdephosphat durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumacetat oder statt letzterer besser mit Ammoniumhyposulfit gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen und Glühen zuletzt im Gebläse geglüht und zur Berechnung der Tonerde mit 0,418 multipliziert. Die verwendete Natronlauge muß selbstverständlich frei von Tonerde sein, was selten der Fall ist.

4. Verfahren von Hollemann[3]) zur Bestimmung des Kalkes. 50 ccm (= 1 g Phosphat) einer salzsauren Lösung werden stark eingeengt, mit 20 ccm neutraler Kaliumoxalatlösung (1 : 3) versetzt und auf dem Wasserbade unter Umrühren behandelt, bis der Niederschlag rein weiß erscheint und keine Klümpchen mehr ent-

[1]) Statt dieses Reduktionsverfahrens kann auch das von M. Hauffe (Chem.-Zeitung 1897, **21**, 894) angewendet werden. Man versetzt die saure Lösung, die von organischen Stoffen durch Brom-Salzsäure usw. befreit ist, mit einem schwachen Überschuß von Zinnchlorür (verdünnte Lösung), zerstört den geringen Überschuß von Zinnchlorür durch Zusatz von 100 ccm Quecksilberchlorid (kalt gesättige Lösung), setzt weiter 60—100 ccm Mangansulfatlösung (100 g kristallisiertes Mangansulfat in 1300 ccm Wasser gelöst und mit 200 ccm reiner Schwefelsäure von 1,84 spezifischem Gewicht versetzt) zu, kühlt rasch ab, verdünnt mit 1 l Wasser und titriert wie üblich. Morgan schlägt (Chem.-Zeitung 1901, **25**, Rep. 275) zur schnellen Reduktion des Eisenoxyds Zinkkupfer vor; 8 g granuliertes Zink werden 2—3 Minuten in eine 10 %ige Kupfersulfatlösung eingetaucht und das so gebildete Zinkkupfer in die Eisenoxydlösung gebracht; die Reduktion soll dann nach 10 Minuten beendet sein (vergl. S. 19).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 276.

[3]) Chem.-Ztg. 1892, **16**, 1471.

hält, was meistens nach 10 Minuten erreicht ist; man filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat oxalsäurefrei ist, löst das Calciumoxalat in Salzsäure, engt diese Lösung auf 25 ccm ein, fügt 10 ccm Schwefelsäure (1 : 5) und 150 ccm 96 %-igen Alkohol hinzu, filtriert nach 3 Stunden und wägt den Kalk als Calciumsulfat.

5. Bestimmung des Mangans.[1]) Das Verfahren beruht auf der Umsetzung:

$$3\,MnCl_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,ZnO = 2\,KCl + 5\,MnO_2 + 2\,ZnCl_2$$

und wird wie folgt ausgeführt: 10 g Phosphat werden unter Zusatz von chlorsaurem Kalium mit Salzsäure erhitzt und nach Entfernung des Chlors durch Kochen auf 1 l aufgefüllt. 200 ccm der durch Schütteln gemischten, nicht filtrierten Lösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 800 ccm Inhalt zur Bindung der Phosphorsäure an Eisen mit 100 ccm der oben erwähnten Eisenlösung versetzt und bis zum Kochen erhitzt, darauf wird so lange Zinkoxyd hinzugefügt, bis 1 Tropfen der Lösung durch 1 Tropfen Rhodankalium nicht mehr gerötet wird. Die heiße Lösung wird alsdann nach Volhard-Wolff so lange unter häufigem Schwenken mit Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalt titriert, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rosa gefärbt ist. Man beobachtet nach jedem Zusatze der Kaliumpermanganatlösung die nach kurzer Zeit entstehende klare obere Schicht bei durchfallendem Lichte.

Da die Eisenlösung und das Zinkoxyd geringe Mengen Kaliumpermanganat reduzieren, so ist vorher ein blinder Versuch anzustellen und die hierbei verbrauchte Menge Kaliumpermanganat in Abzug zu bringen.

Beispiel: 1 ccm Kaliumpermanganat entspreche 0,0106 g Fe oder 0,0106 × 0,2946 = 0,00312 g Mn. Zum blinden Versuche wurde verbraucht 1 ccm Permanganatlösung, zur Bestimmung 6 ccm, demnach enthalten 200 ccm Phosphatlösung = 2 g Substanz (6—1) × 0,00312 oder 0,0156 g Mn, mithin 100 g = 0,78 g Mn.

F. Bestimmung von Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Jod und Fluor.

1. Bestimmung der Kieselsäure. Die Kieselsäure wird durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure bezw. Königswasser abgeschieden und kann nach Aufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser durch Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes bestimmt werden. Ist auch Sand als Beimengung anzunehmen, so kocht man den gewogenen Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und etwas Natronlauge aus und wägt nach dem Auswaschen den unlöslich gebliebenen Sand (vergl. S. 31 a).

Wenn die Phosphate gleichzeitig Fluorverbindungen enthalten, dann ist dieses Verfahren zur Kieselsäure-Bestimmung ungenau; es kommt dann zu der in vorstehender Weise gefundenen Menge Kieselsäure die der entwichenen Fluormenge äquivalente Kieselsäure ($4\,Fl = SiO_2$) hinzu. Man kann dann zur Beseitigung des Fluors das S. 34 angegebene Borsäure-Schmelzverfahren anwenden, wodurch alles Fluor als BFl_3 entfernt wird. Indes hat das Verfahren hier seine Schwierigkeit, weil es nur in Platinschalen ausgeführt werden kann und die in diesem Falle frei werdende Phosphorsäure die Platinschale angreift.

2. Bestimmung der Kohlensäure wie im Boden S. 15.

3. Bestimmung der Schwefelsäure und des Schwefels wie im Boden S. 29 und S. 39 u. f.

4. Zur Bestimmung des Chlors, Jods und Fluors empfiehlt der Verein Deutscher Düngerfabrikanten folgende Verfahren[1]):

[1]) Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, herausgegeben vom Verein Deutscher Düngerfabrikanten, 1903, 10.

a) Chlor: Die salpetersaure Lösung des Phosphates wird mit salpetersaurem Silber versetzt, solange ein Niederschlag entsteht; das ausgefällte Chlorsilber wird in gewohnter Weise weiter behandelt.

b) Jod: 50 g Phosphat werden mit einem Überschusse konz. Schwefelsäure versetzt und unter Durchleiten eines Luftstromes auf 200° erhitzt. Die entweichenden Gase leitet man in verdünnte Natronlauge. Das gebildete Jodnatrium wird durch Erhitzen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat zu jodsaurem Natrium oxydiert. Versetzt man die angesäuerte Lösung von jodsaurem Natrium mit Jodkalium, so wird Jod frei, welches mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat titriert wird. Nach der Gleichung $HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$ ist $^1/_6$ des abgeschiedenen Jods in Rechnung zu stellen.

c) Fluor: 5 g fein zerriebenes Phosphat werden mit 20 ccm 20 %-iger Essigsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Entfernung der Kohlensäure zur Trockne verdampft, hierauf geglüht, um auch die Feuchtigkeit und die organische Substanz zu entfernen. Man mischt den Glührückstand mit etwa 20 g reinen geglühten Quarzsandes und bringt die Mischung in einen trocknen Kolben von etwa 250 ccm Inhalt, setzt 40 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, schaltet als Vorlage zwei mit Wasser gefüllte U-Röhren ein und erhitzt 4 Stunden auf 140° — am besten im Metallbad, das auf 140° eingestellt ist —. Nach Beendigung der Zersetzung saugt man einen warmen Luftstrom, etwa 1 l Luft, durch den ganzen Apparat. Der Inhalt der Vorlage wird in ein Becherglas gespült und die entstandene Kieselfluorwasserstoffsäure mit $\frac{n}{2}$ Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. 1 ccm $\frac{n}{2}$ Lauge = 0,0095 g Fluor. Bei weniger als $^1/_2$ % Fluor wird Fluorcalcium zugesetzt und nachher wieder in Abzug gebracht.

Da in den auf wässerigem Wege entstandenen Phosphaten Chlorcalcium bezw. Chloride nicht enthalten sind, so hat man mit dem Auftreten von Salzsäure bei dieser Behandlung nicht zu rechnen.

Bei Superphosphaten fügt man zu der abgewogenen, in einem Platinschälchen befindlichen Substanzmenge Kalkmilch bis zur deutlich alkalischen Reaktion, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade, trocknet und glüht schwach. Nach dem Erkalten zerreibt man den Glührückstand mit einem Pistill, bringt ihn unter Zuhilfenahme eines getrockneten Trichters in den Zersetzungskolben, spült Platinschale und Trichter wiederholt mit feingeriebenem geglühtem Quarzpulver trocken nach und verfährt im übrigen wie bei den Rohphosphaten.

Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R. gelten folgende Vorschriften:[1])

1. Trockne Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und gemischt werden. Dieselben sind nur ausnahmsweise abzusieben und zwar nur in den Fällen, in denen die Natur des Düngemittels eine gründliche Mischung durch einfaches Zusammenreiben nicht zuläßt.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1890, **38**, 283; 1893, **42**, 135.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung zu beschränken.

3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen. Die Restprobe wird in dichtschließenden Gläsern in einem kühlen Raume ein Vierteljahr aufbewahrt, soweit nicht durch besondere Verträge mit dem Lieferanten oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.[1])

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bei 105—110° bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses außerdem zu bestimmen (vergl. Wasserbestimmung S. 136).

5. Es ist dahin zu wirken, daß, soweit es sich um die Feststellung des Gehaltes bei der Kontrolle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dichtschließenden Glasgefäßen verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250—500 g übersandt werden.

6. Das Gewicht der eingesandten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.

7. Bei Stoffen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Ergebnis auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Probe umgerechnet werden.

8. Thomasmehle, in denen dem Augenschein nach gröbere Teile vorhanden sind, werden durch ein 2 mm-Sieb abgesiebt, die auf dem Sieb verbleibenden gröberen Teile durch leichtes Zerdrücken auf dem Siebe verteilt. Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in dem durch das 2 mm-Sieb gefallenen Teil ausgeführt, das Ergebnis unter Berücksichtigung der groben Teile berechnet.

Die von dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie vereinbarten Vorschriften für die Probenahme und Vorbereitung von Proben der Fabrikate und Rohstoffe der Dünger-Fabrikation für den internationalen Großhandel sind folgende:

a) Probenahme.

1. Unvorschriftsmäßige Proben sind seitens der Untersuchungs-Stationen zurückzuweisen, bezw. ist dies auf den Untersuchungs-Attesten zu vermerken.

2. Vorschriftsmäßige Proben sind nur solche, welche auf der letzten Bahn- oder Schiffsstation bei der Entladung in Gegenwart von Zeugen beider Parteien oder durch einen vereideten Sachverständigen unter Beobachtung nachfolgender Vorschriften genommen sind:

3. Bei Fabrikaten ist aus jedem zehnten Sack, bei loser Verladung von mindestens 10 verschiedenen Stellen Probe mittels Probestechers zu nehmen.

4. Bei Rohstoffen wird jedes fünfzigste Entladungsgefäß (also 2 %) auf den Probehaufen gestürzt und wird davon nach der erten Feinung auf mindestens Haselnußgröße Probe zur Wasserbestimmung genommen; von der ganz gefeinten Masse wie bei Fabrikaten zur Gehaltsbestimmung.

5. Die Proben müssen lose in feste, reine und völlig trockne Glasgefäße geschüttet werden und etwa 300 g Gewicht haben.

6. Es sind mindestens je 3 Proben zu ziehen und luftdicht mit den Siegeln der Probenehmer zu verschließen.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1893, 42, 135.

7. Die Etikette ist mit demselben Siegel zu befestigen und mit der Namensunterschrift der Probenehmer zu versehen.

8. Die Proben sind an einem kühlen, dunklen und trocknen Orte aufzubewahren.

9. Bei Substanzen von ungleicher Zusammensetzung muß der Füllung der Probeflaschen eine genügende Zerkleinerung und Mischung vorangehen.

b) Vorbereitung.

1. Trockne Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

3. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bestimmt werden.

4. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Ergebnis der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

Anmerkung: Zur Bestimmung des Unlöslichen, die ebenfalls mit zur Identifizierung der Proben dient, werden 10 g Substanz verwendet; bei Lösung in Mineralsäuren wird nach vorherigem Abdampfen zur Unlöslichmachung der Kieselsäure der abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand, bei Lösung in Wasser der abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Für die Untersuchung der einzelnen Düngersorten ist noch das Folgende besonders zu bemerken:

I. Blutmehl, Ledermehl, Wolle, Wollstaub, Haare, Hornmehl, Fleischdüngemehl, Fischguano.

1. Stickstoff. 1,0—1,5 g Substanz werden nach Kjeldahl (S. 136) verbrannt. Wenn die Substanz nicht von gleichartiger Beschaffenheit ist, z. B. aus gröberen und feineren oder schwereren und leichteren Teilen besteht, wie es oft bei diesen Düngemitteln der Fall ist, und somit durch 1—1,5 g keine gute Mittelprobe erzielt werden kann, verfährt man zweckmäßig wie folgt:[1]) 10—15 g der tunlichst fein gepulverten und sorgfältig gemischten Probe werden mit 150 ccm des Schwefelsäuregemisches in einer Porzellanschale so lange unter Umrühren mit dem Glasstabe auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich alles zu einem flüssigen Brei gelöst hat; darauf gießt man die Lösung in ein 200 ccm fassendes Kölbchen, verwendet etwa 50 ccm der Schwefelsäure zum Nachspülen der Schale, läßt erkalten und füllt auf 200 ccm auf. Nach hinreichendem Umschütteln und Mischen werden von der Lösung 20 ccm entsprechend 1,0 oder 1,5 g Substanz abgemessen und in einen Kolben zur weiteren vorschriftsmäßigen Zerstörung der organischen Stoffe gegeben. Wenn die Substanz nicht völlig flüssig werden sollte, sondern breiartig bleibt, so verfährt man, wie unter Stallmist S. 131, b angegeben ist. Man kann, wie Heß[2]) angibt, auch 5—10 g Substanz nach Kjeldahl verbrennen,[3]) die Lösung auf 500 ccm auffüllen und in 200 ccm den Stickstoff durch Abdestillieren mit Natronlauge bestimmen.

2. Phosphorsäure. Die Bestimmung der Phosphorsäure in Fischguano, Fischdünger usw. erfolgt nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen

[1]) Nach Verfasser, Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 629.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, 75.

[3]) Die vollständige Verbrennung so großer Mengen Substanz ist aber sehr langwierig.

i. D. R., wie bei Knochenmehl S. 167 angegeben ist. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man 2,5—5,0 g Substanz mit etwa dem 4-fachen Gewichte eines sehr fein zerriebenen Gemenges von 1 Gewichtsteil Kalisalpeter und 2 Gewichtsteilen wasserfreiem Natriumkarbonat mengt und das Gemenge anfangs gelinde, dann langsam steigernd bis zur Rotglut und zuletzt bis zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten die Schmelze in salpetersäurehaltigem Wasser löst, die Flüssigkeit in einer Porzellanschale zur Trockne bringt, um die Kieselsäure abzuscheiden, den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser aufnimmt, filtriert und mit etwa 100 ccm Molybdänlösung (siehe weiter Phosphorsäurebestimmung S. 150) fällt.

Heß fällt die Phosphorsäure in 50 ccm des Filtrats seiner unter 1 erhaltenen Lösung nach dem Zitratverfahren, wobei jedoch zu beachten ist, daß die zu verwendende Schwefelsäure arsenfrei sein muß, weil sonst durch Mitfällung von arsensaurem Ammon-Magnesium zu hohe Ergebnisse erhalten werden.

3. Asche, Sand und Feuchtigkeit. (Wie bei „Knochenmehl“, vergl. S. 167.)

4. Nachweis von Blut in Blutdünger, Blutmelasse. Man wäscht nach A. Emmerling[1]) 10—20 g der Substanz auf Gaze mit Wasser aus, bringt von dem Rückstand einen Teil in ein Reagensglas, übergießt mit 25 $^0/_0$-igem Ammoniak, kocht über der Flamme etwa 20—25-mal auf, läßt abkühlen und filtriert. Die klare Lösung wird in ein planparalleles Absorptionsgläschen gefüllt, so daß noch ein Raum für einige Tropfen frei bleibt. Man beobachtet mit Hilfe des Spektralapparates das Spektrum eines leuchtenden Gasflämmchens, während das Absorptionsgläschen vor dem Spalt steht. Wenn das Spektrum zu stark absorbiert wird, muß etwas verdünnt werden. Man bringt dann einige Tropfen nicht zu alten Schwefelammoniums zu der Lösung im Absorptionsgläschen; wenn Blut vorhanden ist, so erhält man die sehr kennzeichnenden dunkeln Absorptionsbänder des Hämatochromogens. Es empfiehlt sich, stets die Gegenprobe mit zweifellos echtem Blutdünger oder getrocknetem Blut anzustellen.

Dieses Verfahren kann in einem mit Ledermehl oder Lederabfällen verfälschten Blutmehl oder Blutdünger im Stiche lassen. Es rührt dies daher, daß Lederabfälle beim Kochen mit Ammoniak eine tiefbraune Lösung liefern, die schon bei mäßiger Konzentration das ganze Spektrum auslöscht. Um Teile des Spektrums und darin etwa auftretende Absorptionsbänder sichtbar zu machen, müßte man erheblich mit Wasser verdünnen. Hierdurch wird aber leicht die Grenze der Sichtbarkeit jener Bänder überschritten, so daß das Spektrum wieder kontinuierlich erscheint. Man kann sich in einigen Fällen dadurch helfen, daß die ausgewaschene Substanz zuerst mehrfach mit Alkohol ausgekocht wird, bis filtrierte Anteile keine Gerbstoffreaktion mehr geben. (Als Reagens auf Gerbstoff kann man eine ammoniakalische Lösung von weinsaurem Eisenoxydul verwenden.) In manchen Fällen dürfte Auskochen mit Wasser zweckmäßiger sein, falls sich der vorhandene Gerbstoff leichter hierin als in Alkohol löst. Mit dem Rückstand kann man dann in der angegebenen Weise verfahren und wird dann das vorher vermißte Hämochromogenspektrum erhalten. Die Gerbstoffreaktion der Auskochungen kann zugleich als Beweismittel für die Gegenwart von Leder dienen, das außerdem an einzelnen ausgesuchten Teilchen mikroskopisch an der ausgesprochenen Faserstruktur zu erkennen ist. Ob dieses Verfahren auch noch ausreicht, wenn das Leder als gedarrtes Ledermehl vorhanden ist, konnte A. Emmerling bis jetzt noch nicht feststellen.

In anderen Fällen kann auch die Teichmannsche Häminprobe gute Dienste leisten. Man zieht etwa 5—10 g des Blutdüngers oder der Blutmelasse mit kochsalzhaltigem Wasser aus, verdampft das Filtrat mit Essigsäure im Uhrglase oder

[1]) Nach einer privaten Mitteilung.

auf dem Objektträger ein und untersucht den Rückstand auf Hämin-Kristalle (schmale, zugespitzte rhombische Blättchen).

II. Knochenmehl.

1. Stickstoff. 1—2,0 g Substanz werden nach Kjeldahl verbrannt.

Bei sehr grobkörnigem Knochenmehl, z. B. bei rohem und stark haarehaltigem Mehl, verfährt man, wie vorstehend bei Blutmehl, Hornmehl usw. S. 165 angegeben ist.

2. Asche und Sand. 5 g Substanz werden verascht und darauf gewogen. Die Asche wird mit Salz- oder Salpetersäure längere Zeit (etwa $^1/_4$ Stunde) zum Sieden erhitzt, in einen 500 ccm fassenden Kolben filtriert, der Rückstand (Sand, Ton) gut ausgewaschen und, wenn dessen Bestimmung notwendig ist, geglüht, gewogen und als Sand + Ton in Rechnung gebracht.

3. Phosphorsäure. Das Aufschließen wird nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R.[1]) in der Weise bewirkt, daß man entweder 5 g Knochenmehl in 50 ccm Königswasser (3 Teile Salzsäure von 1,12 spezifischem Gewicht und 1 Teil Salpetersäure von 1,25 spezifischem Gewicht) oder vorsichtig in einem Gemisch von 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht und 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure von 1,84 spezifischem Gewicht durch $^1/_2$-stündiges Kochen löst, auf 500 ccm auffüllt und hiervon 50 ccm zur Fällung verwendet.

Die Zerstörung der organischen Stoffe kann ferner auch durch Salzsäure und chlorsaures Kalium geschehen oder endlich durch Zusammenschmelzen mit einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumkarbonat (im Verhältnis von 1 : 2), wie bei Blutmehl, Hornmehl usw. (s. oben). Fermentierte Knochenmehle müssen unter allen Umständen auf diese Weise aufgeschlossen bezw. gelöst werden.

4. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden bei 100—110° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

5. Haut- und hornartige Stoffe. Von dem gemahlenen, durch ein 1 mm-Sieb geschlagenen, sorgfältig gemischten Knochenmehle werden 10 g entweder in einem Zylinder (von 100—200 ccm Inhalt) mit Ausguß, der vorher gut bis zur Hälfte mit Chloroform gefüllt ist, geschüttelt, dann bis nahe an den Ausguß mit Chloroform gefüllt, das Ganze mehrmals durchgeschüttelt, hingestellt, bis die Chloroformschicht zwischen Bodensatz und Schwimmendem hinreichend klar geworden ist, und das oben Aufschwimmende durch raschen Guß auf ein trocknes Filter gebracht und abtropfen gelassen. Oder man füllt einen Scheidetrichter (von 200 ccm Inhalt) mit weiter Durchbohrung zur Hälfte mit Chloroform, füllt 10 g Knochenmehl ein, dann fast voll mit Chloroform, schüttelt durch, läßt wie vorhin absitzen, dann den spezifisch schweren Teil des Knochenmehles nebst der klaren Schicht abfließen und bringt wie vorhin die schwimmenden Teile auf ein trocknes Filter. Nachdem das Chloroform abgetropft ist, wird das Filter bei 90—100° getrocknet, der Rückstand in eine Schale gebracht und gewogen.

A. Stutzer empfiehlt, die oben aufschwimmende Schicht in einem Scheidetrichter, wenn der Bodensatz bis nahe an diese abgelassen ist, erst mit Alkohol zu übergießen, diesen langsam durch den Glashahn abtropfen zu lassen und den Rückstand in eine tarierte Glasschale zu spülen, bei 100° zu trocknen und zu wägen. Die trockne Glasschale soll keinen gelben Fettrand zeigen. Da die Knochen

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1890, 38, 285.

indes jetzt allgemein stark entfettet werden, so dürfte diese Vorsicht kaum notwendig sein.

6. Fett. 10 g der feingemahlenen Substanz werden nach dem Vortrocknen bei 110° in der später unter „Futtermittel" zu beschreibenden Weise 3—4 Stunden mit Äther ausgezogen, darauf wird die Substanz nochmals fein zerkleinert und das Ausziehen in derselben Weise fortgesetzt.

7. Feinheit. Für die Qualität des Knochenmehles ist auch der Feinheitsgrad maßgebend, denn je feiner es gepulvert ist, desto rascher dürfte seine Wirkung sein, wenngleich in einigen Gegenden eine grobkörnige Ware vorgezogen wird. Über die Bestimmung des Feinheitsgrades sind bis jetzt keine Vereinbarungen getroffen.

Man kann sich aber zu dem Zweck der in agrikultur-chemischen Laboratorien viel verbreiteten Siebe bedienen, von denen No. I der Siebe auf 1 qcm 1089, No. II = 484 und No. III = 256 Maschen hat; bei No. I kommen daher auf 1 qmm = 11, bei No. II = 5, bei No. III = 2,5 Maschen; der Rest, welcher auf dem Siebe No. III zurückbleibt, wird als Mehl No. IV bezeichnet.

Für eine derartige Prüfung auf Feinheit verwendet man 50 oder 100 g Knochenmehl.

8. Was ist Knochenmehl? Über diese Frage hat der Verband deutscher Versuchs-Stationen am 20. September 1903 folgenden Beschluß gefaßt:[1])

„Als Knochenmehl soll nur dasjenige Düngemittel bezeichnet werden, das aus fabrikmäßig gereinigten Knochen ohne Zusatz von fremden stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Stoffen hergestellt ist. Unter fabrikmäßiger Reinigung ist das Auslesen der Hufe, Klauen, Hörner und der Beimengungen nichttierischen Ursprungs zu verstehen."

Für die Bezeichnung der einzelnen Sorten Knochenmehle dürften folgende Bestimmungen geeignet sein:

a) Knochenmehle, welche 4—5,3 % Stickstoff und 19—22 % Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von $N:P_2O_5$ wie 1:4 bis 5,5 herausstellt, werden als Normalknochenmehle oder als Knochenmehl No. 0 bezeichnet.

b) Knochenmehle, welche 3—4 % Stickstoff und 21—25 % Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von $N:P_2O_5$ wie 1:5,5 bis 8,5 herausstellt, heißen einfach „Knochenmehl".

c) Knochenmehle, welche 1—3 % Stickstoff und 24—30 % Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von $N:P_2O_5 = 1:8,5$ bis 30[2]) herausstellt, führen die Bezeichnung „entleimte Knochenmehle".

d) Nur solche Knochenmehle dürfen als „rohe Knochenmehle" bezeichnet werden, welche durch Zerkleinern von rohen Knochen gewonnen sind.

e) Düngemehle, welche nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren weniger als 1 % Stickstoff in Form von Knochenleimstickstoff enthalten und in welchen sich ein höheres Verhältnis von $N:P_2O_5$ wie 1:30 herausstellt, dürfen nicht mehr die Bezeichnung „Knochenmehl", sondern höchstens die von „gemischten Düngemehlen" führen.

Ausgenommen von diesen Bestimmungen ist das bei der Fleischextrakt-Herstellung gewonnene Düngemehl, welches durch die Bezeichnung „Fleischknochenmehl" oder „Fleischdüngemehl" hinreichend von dem eigentlichen Knochenmehl in vorstehendem Sinne unterschieden wird.

9. Verfälschungen des Knochenmehles. Zusätze von haut- und hornartigen Stoffen, welche bei der Reinigung der Knochen abgefallen sind, werden sich aus der Menge der durch Chloroform abschlämmbaren Bestandteile, sowie aus dem Verhältnis des wirklichen Knochenmehl-Stickstoffs (Gesamt-Stickstoff

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1904, **59**, 314 u. **60**, 235, vergl. auch ebenda 1890, **37**, 28.

[2]) Vielleicht auch nur 8—25.

minus Stickstoff der durch Chloroform abschlämmbaren Bestandteile) ergeben (vergl. No. 5, S. 167). Ein Knochenmehl mit mehr als 9 % durch Chloroform abtrennbare Bestandteile sollte nicht mehr als Normal-Knochenmehl bezeichnet werden dürfen.

Zum Nachweis von Sägespänen oder von Steinnußspänen benutzt man am besten das Mikroskop. Sägespäne kann man auch durch Schwefelsäure nachweisen, da diese hierdurch schwarz gefärbt werden, während die organische Substanz der Knochen durch Schwefelsäure nicht gefärbt wird.

Phosphorite mineralischen Ursprunges lassen sich durch Feststellung von Fluor nachweisen. Man verfährt dabei in der oben S. 163 angegebenen Weise.

Gips wird nach O. Böttcher[1]) häufig verwendet, um bei lagernden, sich zersetzenden Knochen das Ammoniak zu binden. Da das Knochenmehl nur geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, so ist ein Gipszusatz an einem höheren Schwefelsäure-Gehalt zu erkennen.

III. Peruguano.

a) Roher Peruguano.

1. Gesamt-Stickstoff. 1,0—1,5 g Substanz werden nach dem Jodlbaur-Kjeldahlschen (S. 141, No. 2a) oder auch nach dem Förster-Kjeldahlschen Verfahren (S. 141, No. 2b) verbrannt oder man reduziert ebenso zweckmäßig 1—2 g Substanz zuerst nach Ulsch (S. 147) und verbrennt weiter nach Kjeldahl.

2. Ammoniak-Stickstoff. Der als freies Ammoniak oder in Form von Ammoniaksalzen vorhandene Stickstoff wird in 100 bezw. 200 ccm einer Lösung von 10 g gut zerriebenem Guano in 1 l durch Destillation mit gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia bestimmt (S. 142).

3. Salpetersäure-Stickstoff. Soll dieser bestimmt werden, so setzt man zu der Substanz, welche zur Ammoniakbestimmung gedient hat, nachdem alles Ammoniak abdestilliert worden ist, in demselben Destillationskolben unter Verdünnen mit Wasser etwa 20 g Kalihydrat und so viel Kaliumpermanganat, daß die Flüssigkeit nach dem Erhitzen bis zum Kochen deutlich blau erscheint, kocht noch eine Zeitlang, läßt dann erkalten, bringt nach dem Erkalten das Volumen auf etwa 100 ccm, setzt 75 ccm Spiritus sowie je 8—10 g Zink- und Eisenstaub zu und verfährt weiter unter Vorlegung neuer Schwefelsäure, wie S. 145, No. 2 angegeben ist.

Auch kann man den Salpetersäure-Stickstoff nach dem Schlösing-Wagnerschen Verfahren bestimmen, indem man die von Ammoniak befreite Lösung bis auf ein kleines Volumen konzentriert und nach S. 144, No. 1 behandelt. Die Differenz zwischen Gesamt-Stickstoff und Ammoniak- + Salpetersäure-Stickstoff gibt den organischen Stickstoff.

4. Phosphorsäure. *α*) Wasserlösliche Phosphorsäure wie bei „Superphosphat“ (siehe weiter unten S. 180).

β) Gesamt-Phosphorsäure. 5 g Guano werden in einem $^1/_4$ l-Kölbchen mit 20—25 ccm Salpetersäure und 2—3 ccm Salzsäure 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man 1—2 g Guano mit dem 4-fachen Gewichte eines Gemisches von 2 Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat und 1 Teil Kaliumnitrat aufschließt, wie bei Hornmehl S. 165, No. 2 oben beschrieben, oder auch wie bei Knochenmehl S. 167, No. 3 angegeben ist.

Weniger empfehlenswert ist das Verfahren, 5 g Guano mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung in einer Platinschale einzutrocknen, zu veraschen und in einem aliquoten Teil der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure zu bestimmen.

[1]) Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1900, 2, 431.

5. Kali. Zu diesem Zwecke verascht man 5 g Substanz, löst die Asche in Salzsäure, füllt auf 500 ccm auf und bestimmt in 100 ccm, wie S. 157 u. f. angegeben, das Kali.

6. Oxalsäure. a) Lösliche Oxalsäure. 10—20 g zerriebener roher Peruguano werden mit 1 l Wasser 2 Stunden in der Kälte behandelt, dann filtriert und vom Filtrat 100 ccm zur Bestimmung verwendet. Man säuert zuerst mit Essigsäure stark an und fällt in der Siedehitze die Oxalsäure mit einer essigsauren Lösung von Chlorcalcium oder mit essigsaurem Calcium. Das abfiltrierte oxalsaure Calcium wird auf dem Gebläse bis zur Gewichts-Beständigkeit geglüht und als Calciumoxyd gewogen; da auf diese Weise leicht Gips und Kalkphosphat mit niederfallen, so muß der erhaltene Kalk stets auf Schwefelsäure und Phosphorsäure geprüft werden. Zu diesem Zwecke löst man denselben mit Salpetersäure, teilt ihn in zwei Hälften und fällt quantitativ die eine Hälfte mit Baryumnitrat, die andere mit Molybdänlösung.

Es wird die dem gefundenen Baryumsulfat entsprechende Menge schwefelsaures Calcium (1 Teil $BaSO_4$ = 0,584 Teile $CaSO_4$) und die dem gefundenen pyrophosphorsauren Magnesium entsprechende Menge phosphorsaures Calcium (1 Teil $Mg_2P_2O_7$ = rund 1,4 Teile $Ca_3P_2O_8$) von dem Calciumoxyd in Abzug gebracht und aus dem Rest die wasserlösliche Oxalsäure berechnet (1 Teil CaO = 1,607 g $C_2H_2O_4$).

b) Gesamt-Oxalsäure. 5 g Guano werden mit 20 g kohlensaurem Natrium und etwa 200 ccm Wasser gekocht, die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 500 ccm gebracht, gemischt und durch ein trocknes Filter filtriert. 50 oder 100 ccm werden mit Essigsäure angesäuert und darin wie vorstehend die Oxalsäure bestimmt.

7. Feuchtigkeit. Da beim Erwärmen des rohen Guanos auf 110° auch Ammonsalze entweichen können, so wird das Wasser, wenn es sich um genaue Ergebnisse handelt, in der Weise bestimmt, daß etwa 2 g Substanz in ein Porzellanschiffchen und dieses in eine in einem Luft- oder Wasserbade liegende Glasröhre gebracht werden, indem man das eine Ende der Glasröhre mit einem Kugelröhrchen, welches mit konz. Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen enthält, das andere mit einem 10 ccm titrierte Schwefelsäure enthaltenden Kugelapparat und diesen wieder mit einem Aspirator verbindet. Nach Beschickung des Apparates erhitzt man das Luftbad auf 100—110° und saugt langsam einen trocknen, ammoniakfreien Luftstrom durch. Nach etwa einstündigem Trocknen wägt man das Porzellanschiffchen mit der Substanz zurück, titriert das in der Vorlage aufgefangene Ammoniak und zieht das Gewicht des letzteren von dem Gesamtverluste ab.

8. Asche und Sand werden wie bei Knochenmehl S. 167 bestimmt.

9. Prüfung auf Echtheit. Roher, natürlicher Peruguano kommt jetzt seltener im Handel vor. Die als solcher vertriebenen Marken I und II sind zum Teil, nämlich mit 10—15 % Schwefelsäure von 60—62° Bé. aufgeschlossen und enthalten die Phosphorsäure in bis zur Hälfte wasserlöslichem Zustande. Da ferner der Gehalt des Peruguanos besonders an Stickstoff immer mehr zurückgeht, so wird letzterer mitunter durch Zusatz von Salpeter oder Ammoniaksalz erhöht. Man sollte aber mit der Bezeichnung „Peruguano“ nur solche Ware zulassen, welche außer Schwefelsäure zum Aufschließen keine irgendwelchen anderen Zusätze erhalten hat. Alle sonstigen künstlichen Mischungen sollten entweder als „gemischter Peruguano“ oder als „Salpeter-Peruguano usw.“ von der echten, unvermischten Ware unterschieden werden.

Für den Nachweis der Echtheit des Peruguanos kann dienen:

a) Die Prüfung auf Harnsäure. 1—2 g Guano, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, liefern einen gelben oder ziegelroten Rückstand, der durch wenig Ammoniak schön purpurrot wird (Murexidprobe) und durch nachherigen Zusatz von Kali- oder Natronlauge schön rötlich-blau. Diese Reaktion gelingt wegen der rötlichen Färbung des Peruguanos nur in den seltensten Fällen gut. Besser, aber auch nicht immer zuverlässig, ist es, 15—20 g Peruguano mit Kali- oder Natronlauge auszukochen, heiß zu filtrieren, das Filtrat mit

Salz- oder Schwefelsäure zu versetzen und die nach 1—2-tägigem Stehen erhaltene Ausscheidung auf Harnsäure zu prüfen.

Für die quantitative Bestimmung der Harnsäure verfahren A. Stutzer und A. Karlowa[1]) in folgender Weise:

1—2 g Substanz werden in einer Porzellanschale mit Wasser übergossen und das Wasser mit Salzsäure schwach angesäuert. Man verdunstet die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung der Salzsäure, übergießt den Rückstand mit 100 ccm Wasser, in dem 3 g Piperazin gelöst sind, erwärmt die Flüssigkeit und hält sie ungefähr 1 Minute lang im Sieden. Nun wird filtriert, das Filtrat nach dem vollständigen Erkalten mit wenig Phenolphthalein und so viel Salzsäure versetzt, daß die alkalische Reaktion eben verschwunden ist. Dann gießt man 10 ccm einer 10 %-igen Salzsäure hinzu, rührt gut um und läßt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle von Harnsäure werden auf einem Filter von bekanntem und möglichst geringem Stickstoffgehalt gesammelt und mit Wasser, welches 1 % Salzsäure beigemengt enthält, ausgewaschen, bis die Gesamtmenge des Filtrats 200 ccm beträgt. Das Filter nebst Inhalt dient zur Bestimmung des Stickstoffs, aus welchem durch Multiplikation mit 2,994 die Menge der Harnsäure berechnet wird.

Da die Harnsäure in 1 %-iger Salzsäure in geringem Maße löslich ist, so wird der Gehalt der 200 ccm an Harnsäure ermittelt; derselbe beträgt rund 3 mg und ist diese Menge zu dem gefundenen Ergebnisse zu addieren.

b) Die Bestimmung des Kalis. Echter Peruguano enthält 2—4 % Kali; letzteres kann aber auch leicht künstlich zugesetzt werden.

c) Die Bestimmung der Oxalsäure. Der Peruguano enthält um so mehr Oxalsäure, je mehr Stickstoff er enthält, nämlich bis 18 % Oxalsäure bei 8—10 % Stickstoff und bei geringerem Gehalt an letzterem entsprechend weniger.

Wir fanden z. B. in 6 Sorten echten Peruguanos neuester Einfuhr:

	Chinchas	Guanape	Ballertas	Santa Islands	Huaura	Marabi
	%	%	%	%	%	%
Gesamt-Stickstoff	12,47	10,19	12,26	3,29	13,12	12,43
Ammoniak-Stickstoff	1,78	3,80	3,68	1,73	3,96	7,00
Gesamt-Phosphorsäure	8,78	16,79	10,96	26,38	10,95	12,89
Lösliche "	2,56	6,59	3,36	1,99	6,96	5,15
Kali	2,37	3,44	2,42	3,11	2,10	3,56
Gesamt-Oxalsäure	11,92	8,56	10,40	0,30	10,96	16,82
Lösliche "	—	0,87	4,16	—	1,45	12,78
Harnsäure	vorhanden	vorhanden	vorhanden	—	vorhanden	vorhanden

Der Gehalt an Oxalsäure, die in einem entsprechenden Verhältnis zum Stickstoff zu stehen pflegt, bietet daher wohl den sichersten Anhaltspunkt zur Entscheidung der Echtheit eines Peruguanos, denn diese künstlich zuzusetzen, dürfte nicht lohnen. Durch das Aufschließen mit Schwefelsäure wird durchweg nur die lösliche Oxalsäure zerstört, die gebundene Oxalsäure und die Harnsäure dagegen nicht bezw. in geringem Grade.

b) Aufgeschlossener Peruguano.

1. **Stickstoff.** Der Gesamt-Stickstoff und die einzelnen Stickstoffformen werden wie bei dem rohen Guano bestimmt (S. 169).

2. **Lösliche Phosphorsäure** wird wie bei Superphosphat bestimmt (S. 180).

3. **Kali und sonstige Bestandteile** werden wie bei rohem Peruguano (S. 170) bestimmt.

---

[1]) Chem.-Zeitung 1896, 20, 721.

IV. Baker-, Malden-, Mejillones-Guano.

1. Stickstoff. Diese Guanosorten enthalten meistens sehr wenig Stickstoff; falls er bestimmt werden soll, verfährt man ebenso wie bei Peruguano (S. 169).

2. Phosphorsäure. Dieselbe wird nach den unter rohem Peruguano (S. 169), bezw. wie bei Knochenmehl (S. 167) angegebenen Verfahren bestimmt.

3. Asche, Sand und Feuchtigkeit werden wie bei Knochenmehl (S. 167 bezw. 136) bestimmt.

V. Knochenkohle, Knochenasche usw.

1. Phosphorsäure. 5 g der fein zerriebenen Substanz werden entweder wie bei Knochenmehl aufgeschlossen oder verascht (Knochenasche wird direkt gelöst), dann mit mäßig konzentrierter Salzsäure 1/4 Stunde gekocht, zur Abscheidung etwaiger Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtriert.

Der Rückstand wird nach dem Auswaschen, wenn erforderlich, getrocknet, geglüht und gewogen; er ergibt die vorhandene Sandmenge. Das Filtrat wird auf 500 ccm gebracht und 50 ccm davon zur Phosphorsäurebestimmung (S. 150) verwendet.

2. Feuchtigkeit. Durch Trocknen von 10 g Substanz bei 105—110° bis zur Gewichtsbeständigkeit.

3. Kohlensäure und Ätzkalk. Die Kohlensäure wird wie bei Boden (S. 15) oder wie bei Mergel (S. 102) in etwa 3 g bestimmt. Sollte auch Ätzkalk zugegen sein, so feuchtet man eine zweite Probe im Tiegel mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat an, verdunstet die Feuchtigkeit unter Bedecken des Tiegels mit dem Deckel, wiederholt diese Behandlung mehrmals und erhitzt zuletzt vorsichtig etwas stärker, jedoch nicht bis zum Glühen, so daß von der Kohle nichts verbrennt. Hierauf wird nochmals die Kohlensäure bestimmt und aus der Differenz, welche man bei der ersten und zweiten Bestimmung findet, die vorhandene, der mehr gefundenen Kohlensäure entsprechende Menge Ätzkalk berechnet; 1 Teil CO_2 = 1,273 Teile CaO.

4. Schwefelsäure und Chlor. Zur Untersuchung auf diese Bestandteile fällt man die verdünnte salpetersaure Lösung mit Baryumnitrat bezw. Silbernitratlösung.

VI. Thomasphosphatmehl.

Für die Vorbereitung der zur Untersuchung auf Phosphorsäure zu verwendenden Probe Thomasmehl gilt die vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen i. D. Reiche getroffene Vereinbarung No. 8 S. 164.[1])

1. Gesamt-Phosphorsäure. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in dem Thomasphosphatmehl werden 5 oder 10 g mit Salzsäure, mit Königswasser oder mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

Von dem Verbande landw. Versuchs-Stationen i. D. R. ist die Aufschließung mit Schwefelsäure vereinbart.[2]) Dieselbe wird am besten nach dem Vorschlage von G. Loges[3]) ausgeführt. 10 g Phosphatmehl werden in einem 1/2 l-Kolben von hartem Kaliglase mit Wasser durchfeuchtet und mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Darauf erhitzt man die Masse entweder im Sand- oder

---

[1]) Diese Vereinbarung ist auch vom V. intern. Kongreß f. angewandte Chemie angenommen.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1893, **43**, 324. Der V. intern. Kongreß f. angewandte Chemie hat sich ebenfalls für das Aufschließen mit Schwefelsäure ausgesprochen.

[3]) Repertorium f. anal. Chemie 1887, S. 85 u. Privat-Mitteilung.

Luftbade oder auch über freier Flamme auf dem Drahtnetz, bis sich weiße Dämpfe entwickeln. Beim Erhitzen über freier Flamme vollzieht sich die Aufschließung in $^1/_4$ Stunde. Man läßt erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtriert. Die filtrierte Flüssigkeit trübt sich nach längerer Zeit[1]) häufig durch sich ausscheidendes Calciumsulfat, das sich dann aber später in zitronensaurem Ammon wieder löst. Ohne darauf also Rücksicht zu nehmen, wird in 50 ccm dieser Lösung die Phosphorsäure bestimmt (vergl. S. 152 unter β).

Die Aufschließung des Thomasphosphatmehles mit Schwefelsäure hat den Vorteil, daß dadurch die Kieselsäure so gut wie vollständig und der Gips zum größten Teil ausgeschieden wird, welche beide die spätere Fällung der Phosphorsäure (vergl. S. 153) beeinträchtigen können,[2]) so daß man stets Lösungen von fast gleichem Gehalt an Gips und Tonerde erhält. Auf diese Weise fallen die Ergebnisse für die nach dem Zitratverfahren bestimmte Phosphorsäure gleichmäßiger aus. Die freie Schwefelsäure ist nach R. Fresenius[3]) ohne Einfluß auf die Bildung des Molybdänniederschlages, wenn die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren bestimmt wird. Etwa vorhandenes Eisenoxydul wird durch die Salpetersäure der Molybdänlösung oxydiert. Das Aufschließen mit Schwefelsäure kann aber den Nachteil haben, daß sich mitunter Gips unlöslich an den Gefäßwandungen ansetzt und dadurch, daß er Phosphatlösung einschließt, fehlerhaft wirkt.

Wenngleich dieser Fall nur vereinzelt vorkommt, so wird doch von manchem die Aufschließung mit Salzsäure vorgezogen. Dieses Verfahren ist aber vom Verbande landw. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche als unzulässig erklärt worden.[4])

Eine vollständige und glatte Aufschließung des Thomasphosphatmehles erreicht man auch durch Eindampfen mit Königswasser. Indes wird hierdurch leicht etwas zu viel Phosphorsäure gefunden, weil der vorhandene Phosphor in Phosphorsäure übergeführt und mit bestimmt wird. Freilich geht auch ein Teil des Phosphors durch Aufschließen mit Schwefelsäure und Salzsäure in Phosphorsäure über; für gewöhnlich sind die Differenzen jedoch nur gering und hat es keinen wesentlichen Einfluß, ob man mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Königswasser aufschließt.

2. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure. 5 g des natürlichen oder bei vorhandenen groben Stückchen durch ein 2 mm-Sieb gesiebten Thomasmehles werden in einen 500 ccm-Kolben gebracht, in welchen man vorher, um das Festsetzen der Substanz an der Wandung zu verhüten, 5 ccm Alkohol gegeben hat; der Kolben wird mit 2%-iger Zitronensäure, deren Temperatur 17,5° beträgt, bis zur Marke aufgefüllt, mit einem Kautschukpfropfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in den Rotierapparat gebracht, der sich 30—40mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Lösung wird dann sogleich filtriert. Diese Bedingungen müssen strenge innegehalten werden. Besonders ist noch folgendes zu beachten:

1. Der Raum, worin die Ausschüttelung vorgenommen wird, muß eine Durchschnittstemperatur von 17,5° haben.

---

1) Läßt man die sauren unfiltrierten Lösungen einige Stunden stehen, so geben sie leicht ganz klare Filtrate.

2) Die Beseitigung der Kieselsäure scheint nach einigen Versuchen nicht so notwendig zu sein.

3) Zeitschr. f. anal. Chemie 1864, **3**, 451.

4) Landw. Versuchs-Stationen 1892. **42**, 134; 1893, **43**, 324. Bei etwaiger Anwendung von Salzsäure verdampft man 10 g Phosphatmehl mit 150 ccm konzentrierter Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure $^1/_2$ Stunde im Luftbade, nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtriert in einen 500 ccm-Kolben usw.

2. Statt des Rotierapparates[1]) darf kein Schüttelapparat angewendet werden.

3. Zur sofort nach der Schüttelung vorgenommenen Filtration verwendet man zweckmäßig große Faltenfilter; wenn die Flüssigkeit anfangs trübe filtriert, wird sie auf das Filter zurückgegossen.

Die so hergestellte Zitronensäure-Lösung enthält unter Umständen bei kieselsäurereichen und eisenarmen Thomasmehlen verhältnismäßig viel Kieselsäure, und diese wirkt, weil sie sich unlöslich ausscheidet, fehlerhaft d. h. bedingt zu hohe Ergebnisse. Die Zitronensäure-Lösungen von solchen Thomasmehlen erscheinen hell, fast farblos und liefern nur schwierig filtrierende Niederschläge. Zur Vermeidung der durch Mitausscheidung von Kieselsäure bedingten Fehler können verschiedene, bereits S. 154—156 beschriebene Verfahren angewendet werden. Die deutschen Versuchs-Stationen haben die Vorprüfung nach Kellner (S. 154 Anm. 1), die Abscheidung der Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure und die Fällung der kieselsäurefreien Lösung nach Böttcher (S. 153) vereinbart.

P. Wagner[2]) dagegen schlägt, weil an sich jede Bestimmung doppelt ausgeführt zu werden pflegt, folgenden Weg vor:

Jede zur Untersuchung kommende Thomasmehlprobe wird von zwei, nötigenfalls von drei verschiedenen Chemikern untersucht, und zwar wie folgt:

Verfahren I. Der eine Chemiker bestimmt die Phosphorsäure unter genauer Einhaltung der S. 154 angegebenen Bedingungen durch Fällung mit Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur.

Verfahren II. Der zweite Chemiker bestimmt (selbstredend in einem anderen Teile der Probe) die Phosphorsäure nach dem gleichen Fällungsverfahren, jedoch mit der Abweichung, daß er

a) nicht die Eisen-Zitrat-Magnesiamixtur, sondern die Zitrat-Magnesiamixtur ohne Eisen verwendet, oder

b) die Zitrat-Magnesiamixtur dem zitronensauren Phosphatauszug zufügt, die Mischung 3—5 Minuten stehen läßt und sie dann in den Rührapparat bringt.

Liegt ein Thomasmehl von normalem Kieselsäuregehalt vor, so deckt sich das bei diesem Verfahren erhaltene Ergebnis mit dem bei Verfahren I erhaltenen. Liegt dagegen ein Ausnahmefall vor, also ein ausnehmend kieselsäurereiches Thomasmehl, so wird beim Verfahren II ein höheres und zwar unrichtiges Ergebnis erhalten. Der Ausnahmefall wird also mit Sicherheit entdeckt und das betreffende Thomasmehl wird dann nicht nur nach dem Verfahren I, sondern auch nach dem Molybdänverfahren oder dem Verfahren Naumann (S. 155) oder einem anderen genauen Verfahren untersucht.

Verfahren III. Diejenigen zitronensauren Thomasmehlauszüge, welche nicht normal gefärbt sind, vielmehr durch helle Färbung sich bemerklich machen oder auch völlig farblos sind, mithin als eisenarme oder eisenfreie Lösungen sich darstellen, werden einem dritten Chemiker übergeben, der sie unter Anwendung des Molybdänverfahrens (S. 150) oder des Verfahrens von Naumann (S. 155) oder von Wagner und Kunze (S. 155) untersucht.

Bei Schiedsuntersuchungen, welche die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen betreffen, ist nach einem Beschlusse des Verbandes landw. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche[3]) die direkte Fällung

[1]) Der Rotierapparat nebst Heißluft-Motor kann von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt oder anderen Mechanikern bezogen werden. Erstere Firma liefert auch passende, gleichmäßig hergestellte $^1/_2$ l-Kolben mit Pfropfen und Blechhülse hierzu. Statt des genannten Rotierapparates ist auch der von K. Müller in Gebrauch, der mit einem Uhrwerk eingerichtet ist und sich ganz genau auf die Umdrehungszahl einstellen läßt. Dieser Apparat kann von der Großuhrenfabrik F. A. Beyer in Hildesheim bezogen werden.

[2]) P. Wagner, Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. Berlin 1903, 105.

[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1901, 56, 30; 1902, 57, 7.

mit Magnesiamixtur anzuwenden. Auch sollen[1]) nur Thomasphosphatmehle, nicht aber Knochenmehle oder andere phosphorsäurehaltige Düngemittel nach dem von P. Wagner lediglich für die Untersuchung von Thomasmehlen auf zitronensäurelösliche Phosphorsäure ausgearbeiteten, vom Verbande angenommenen Verfahren untersucht werden dürfen.

3. Spezifisches Gewicht. Die einzelnen Thomasphosphatmehle unterscheiden sich nicht selten je nach dem Gehalt an metallischem Eisen durch ein verschiedenes spezifisches Gewicht; es schwankt von 3,00—3,33. Die Ermittelung desselben kann wie bei „Zement" (S. 117) erfolgen. Loges[2]) schlägt folgendes Verfahren zur Ermittelung des spez. Gewichtes vor: 20 g Thomasmehl werden in ein 50 ccm-Kölbchen gebracht, aus einer Bürette Alkohol — 50 ccm enthaltend — hinzugegeben, geschüttelt, um anhaftende Luft zu entfernen, und bis zur Marke aufgefüllt.

4. Feinmehl. Die Bestimmung desselben erfolgt nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R. wie folgt:[3]) 50 g Phosphatmehl werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser

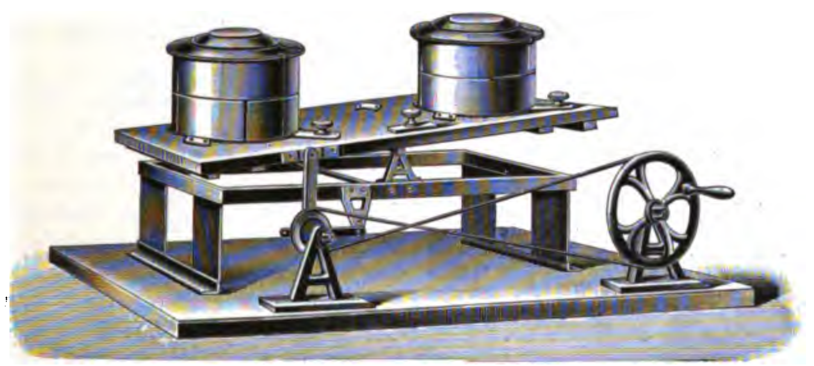


Fig. 26. Schüttelwerk zur Bestimmung des Feinmehles des Thomasphosphatmehles.

beträgt und aus dem Drahtgewebe No. 100 von Amandus Kahl in Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt.[4]) Die Differenz: 50 g minus Gewicht des auf dem Sieb verbleibenden Rückstandes, gibt den Feinmehlgehalt.

Als Schüttelwerke für Thomasmehl sind verschiedene in Vorschlag gebracht, so von M. Fleischer,[5]) A. Stutzer[6]) u. a. Wir bedienen uns unter Anwendung der vorgeschriebenen Siebe mit Vorteil des von v. Weinzierl für Absieben von Kleeseide empfohlenen, hier abgebildeten Schüttelapparates,[7]) mit dem man gleichzeitig 2 Proben sieben kann. Derselbe läßt sich bequem mittels eines sogenannten Nähmaschinen-Wassermotors oder auch eines kleinen Elektromotors statt mit der Hand treiben.

Bei Bestimmung des Feinmehlgehaltes kommen bisweilen recht erhebliche Differenzen vor. Sie liegen einerseits in der Ungleichheit der Siebe — selbst das

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1898, 50, 190.
[2]) Privat-Mitteilung.
[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1888, 35, 8 und 1890, 38, 305.
[4]) Dieses Verfahren ist auch vom V. intern. Kongreß f. angewandte Chemie angenommen.
[5]) Zu beziehen von Aug. Fr. Weiland in Bremen.
[6]) „ „ „ C. Gerhardt in Bonn.
[7]) „ „ „ Lenoir und Forster in Wien IV, Waaggasse No. 5.

von einer und derselben Fabrik bezogene Drahtnetz weist Ungleichheiten auf oder verändert bezw. verstopft sich mit dem längeren Gebrauch, weshalb es öfters erneuert werden soll —, andererseits sind die Differenzen durch die Art des Siebens bedingt; bei Maschinenbetrieb und vertikaler Bewegung findet man durchweg einen höheren Gehalt an Feinmehl, als bei Handbetrieb und horizontaler Bewegung des Siebes. Differenzen von einigen Prozenten sind daher nicht auffallend und kaum vermeidbar.

Enthält ein Schlackenmehl gröbere (hirsekorngroße) Schlackenstücke, so soll man diese, wie schon S. 164 No. 8 erwähnt, durch ein 2 mm-Sieb vorher absieben und getrennt in Rechnung bringen. Mitunter finden sich auch infolge eingedrungenen Wassers Klümpchen im Thomasphosphatmehl, welche durch leichtes Zerdrücken oder durch anhaltendes Sieben zu Staub zerfallen.

5. Nachweis von Verfälschungen des Thomasphosphatmehles. Das Thomasphosphatmehl ist mehrfach, vorwiegend in England, mit Redonda-Phosphatmehl und Präzipitaten von Eisen- und Tonerde-Phosphaten verfälscht worden; auch hat man den Versuch gemacht, statt des Thomasmehles andere Mineralphosphate, so das Atlasphosphat, belgisches Phosphatmehl usw., in den Handel zu bringen. Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

	Thomasphosphatmehl %	Redonda-phosphat %	Atlas-phosphat %
Phosphorsäure	17,98	41,22	11,52
Davon in verdünnter Essigsäure (1 : 2 Vol. Wasser) löslich	8,25	Spur	1,33
Eisenoxyd und Tonerde	17,10	28,72	12,80
Kalk	47,58	0,26	17,74
Davon löslich in verdünnter Essigsäure	37,31	Spur	2,62
Wasser	0,15	23,94	8,99
Spezifisches Gewicht	3,317	2,481	2,551.

Am sichersten zum Nachweis dieser Art Phosphate und auch der Präzipitate kann dienen:

a) Der Wassergehalt. Thomasphosphatmehl enthält nur Spuren Wasser, die zur Verfälschung dienenden Phosphate dagegen enthalten nicht unbedeutende Mengen Wasser, welches größtenteils schon bei 105—110° verflüchtigt wird. Zeigt daher ein fragliches Phosphatmehl durch Trocknen bei 105—110° mehrere Prozente Gewichtsverlust, so ist es verdächtig und einer weiteren Prüfung nach folgenden Verfahren zu unterwerfen:

b) Das spezifische Gewicht. Dasselbe ist bei Redonda- und Atlasphosphat, ebenso bei den Präzipitaten, erheblich geringer als bei dem Thomasphosphatmehl, dessen spezifisches Gewicht zwischen 3,00—3,33 zu liegen pflegt.

Bringt man daher in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung des Hornmehles in Knochenmehl nach S. 167, No. 5 die fraglichen Phosphatmehle in eine Flüssigkeit von 2,6—2,7 spezifischem Gewicht, so findet eine Scheidung statt; das Thomasphosphatmehl setzt sich zu Boden, während die leichteren Mineralphosphate und Präzipitate sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln; letztere können dann abfiltriert und näher untersucht werden. Wendet man eine bestimmte Menge des fraglichen Thomasphosphatmehles an, sammelt den obenauf schwimmenden Teil auf einem Filter und wägt ihn nach dem Trocknen und schwachen Glühen, so läßt sich auch annähernd die Menge der Beimengung bestimmen.

Die geeignetste Scheidungsflüssigkeit für den Zweck ist nach M. Märcker das Bromoform, welches bei 14,5° ein spezifisches Gewicht von 2,775 besitzt.

Nach Loges[1]) ist Bromoform nur brauchbar zur Scheidnng von Tonerdephosphaten, versagt aber bei den Verfälschungen mit Phosphoritmehlen, da deren spezifisches Gewicht nahe an 3,0 liegt; deshalb ist die Anwendung der S. 21 genannten Lösungen, womit sich ein spezifisches Gewicht von 3,0 und mehr erreichen läßt, empfehlenswerter.

Handelt es sich um mit Kohlenstaub gefärbte Phosphoritmehle, so genügt das Schütteln der Substanz mit Wasser, um Phosphoritmehl und Kohle zu trennen.

c) Glühverlust. Derselbe wird nur in wenigen Fällen Aufschluß geben, da besonders längere Zeit den Witterungseinflüssen ausgesetzt gewesene Thomasmehle Karbonate enthalten.

d) Fluor. Über Verfälschungen mit Phosphoritmehlen gibt auch der Nachweis von Fluor Aufschluß. Derselbe erfolgt nach O. Böttcher[2]) in folgender Weise: 10—15 g Substanz werden in ein 10 cm hohes und 5—6 cm weites Becherglas gebracht, mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und darauf das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt, an dessen unterer Seite ein Tropfen Wasser hängt. Ist in dem Thomasmehl fluorhaltiges Phosphoritmehl vorhanden, dann bildet sich um den Wassertropfen ein weißer, schneeartiger Rand. Nach 5—10 Minuten dauernder Einwirkung sieht man meistens auch nach Reinigung des Uhrglases die durch die Flußsäure bewirkte Ätzung. Allerdings wollen Werth und Wagner auch in Thomasmehlen schon Fluor nachgewiesen haben.

e) Nach Richter und Förster[3]) kann der Zusatz von Redondaphosphat zu Thomasmehl dadurch nachgewiesen werden, daß man die Substanz mit kalter Natronlauge schüttelt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert und dann schwach ammoniakalisch macht; bei nur 5 % Redondaphosphat entsteht ein starker gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurer Tonerde. Reines Thomasphosphatmehl gibt gar keinen oder nur einen ganz geringen Niederschlag, der sich in einem Überschuß von Essigsäure wieder löst.

f) Mikroskopische Prüfung. Zur ersten Unterrichtung leistet die makrobezw. mikroskopische Prüfung des Grobmehles gute Dienste.

g) Löslichkeit. Da die Phosphorsäure der Phosphorite in der Wagnerschen Ammonzitratlösung (Lösung 13 b α) im Gegensatz zu der Thomasmehlphosphorsäure wenig oder gar nicht löslich ist, so wird dieses Verfahren wohl immer eine etwaige Verfälschung anzeigen.

VII. Phosphorite, Apatite, Koprolithe usw.

1. Phosphorsäure. 5 g der möglichst fein zerriebenen Masse werden in einem Kolben oder in einer Porzellanschale — bei reichlich vorhandenen kohlensauren Erden unter Bedeckung mit einem Uhrglase — mit Königswasser (3 Teile Salzsäure von 1,12 spezifischem Gewicht und 1 Teil Salpetersäure von 1,25 spezifischem Gewicht) entweder 1/2 Stunde gekocht oder im Wasserbade zur Trockne verdampft, behufs Abscheidung der Kieselsäure einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf 500 ccm gebracht und davon 50 ccm entweder nach dem Molybdänverfahren (S. 150) oder Zitratverfahren (S. 152) behandelt.

M. Märcker empfiehlt folgende Aufschließung, wie bei Knochenmehl: 5 g sehr fein gepulverte Substanz werden in gut gekühlten 1/2 Literflaschen mit 20 ccm rauchender Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure von 1,84 spezi-

[1]) Privat-Mitteilung.

[2]) Chem.-Zeitung 1894, 18, 565.

[3]) Mitteil. d. D. Landw.-Gesellschaft 1890/91, 131.

fischem Gewicht $^1/_2$ Stunde stark gekocht, abgekühlt, mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, durch dichtes Filtrierpapier filtriert, 50 ccm des ganz klaren Filtrats annähernd mit Ammoniak neutralisiert, mit 100 ccm Zitratlösung (nach M. Märcker vergl. Lösung 12 b) versetzt, gekühlt und nach Zusatz von 25 ccm Magnesiamixtur $^1/_2$ Stunde ausgerührt usw.

2. Kohlensäure in 3—5 g Substanz wie bei Boden (S. 15) oder wie bei Mergel (S. 102).

3. Feuchtigkeit vergl. S. 136.

VIII. Präzipitierte Phosphate.

1. Gesamtphosphorsäure. 5 g Substanz werden in einem $^1/_2$ Literkolben mit Schwefelsäure oder Königswasser, bis Lösung erfolgt, gekocht, sodann abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtriert und 50 ccm des Filtrates nach dem Molybdän- (S. 150) oder Zitratverfahren (S. 152) behandelt. Nach Th. Pfeiffer[1]) erhält man durch Lösen mit Salzsäure beim Fällen mit Magnesiamixtur den als Pyro- bezw. Metaphosphat vorhandenen Teil der Phosphorsäure, welcher um so größer ist, je schärfer das Phosphat getrocknet wurde, nicht. Infolgedessen hat der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen folgenden Antrag von Th. Pfeiffer angenommen:[2]) Es ist dahin zu wirken, daß beim Verkauf von Präzipitaten eine Garantie für die in Form von Dicalciumphosphat vorhandene (zitratlösliche) Phosphorsäure geleistet wird.

2. Zitratlösliche Phosphorsäure. Über die Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure nach P. Wagner vergl. S. 156 No. 4 a, nach A. Petermann S. 156 No. **4 b**.

3. Bestimmung von Eisenoxyd, Tonerde, Kalk usw. vergl. S. 160.

4. Bestimmung des Arsengehaltes in für Fütterungszwecke bestimmtem Präzipitat. a) Qualitativer Nachweis. Zu diesem Zwecke sei das Gutzeitsche Verfahren wegen der sehr bequemen Ausführbarkeit empfohlen:

Man bringt 1—2 g Substanz in ein größeres Probierglas, setzt etwa 1 g chemisch reines Zink, sowie etwa 10 ccm schwach verdünnte, chemisch reine Salzsäure hinzu, verschließt die Mündung lose mit einem Baumwollebausch (um spritzende Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten) und deckt darüber ein mit kalt gesättigter konzentrierter Silbernitratlösung getränktes Stückchen Filtrierpapier. Man läßt in einem wenig belichteten Raume etwa 1 Stunde stehen; entsteht auf dem Filtrierpapier ein gelber Fleck, so ist Arsen vorhanden.

Das Zink darf keine Spur Schwefelzink und ebensowenig wie die Salzsäure Arsen enthalten, worüber man sich durch einen blinden Versuch Sicherheit verschafft.

b) Quantitative Bestimmung. 10—20 g Substanz werden nach den Vereinbarungen im Kaiserl. Gesundheitsamt[3]) in einer Porzellanschale in der nötigen Menge, nämlich in etwa 25 ccm reinster Salzsäure von 1,10—1,12 spezifischem Gewicht und 75 ccm Wasser gelöst; man setzt 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu, bringt auf ein Wasserbad, gibt, wenn die Flüssigkeit die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kalium hinzu, im ganzen etwa 2 g, und ersetzt dabei das verdunstete Wasser. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird filtriert, das erste Filtrat in einer Kochflasche erhitzt, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist, das Waschwasser dagegen für sich bis auf etwa 50 ccm im Wasserbade verdunstet und dann beide Flüssigkeiten vereinigt.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1896, **47**, 357.
[2]) Ebenda 1897, **49**, 29.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 307.

Die Gesamtmenge der Flüssigkeit soll das 8—10-fache Volumen der angewendeten Salzsäure, also 200—250 ccm betragen. In die auf 60—80° erwärmte Flüssigkeit leitet man 3 Stunden lang, indem man sie auf dieser Temperatur erhält, reines, gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in langsamem Strom ein, läßt 12 Stunden an einem mäßig warmen Ort stehen, filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, behandelt darauf noch feucht mit Schwefelammonium — (etwa 4 ccm + 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spezifischem Gewicht + 15 ccm Wasser genügen) —, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser nach, verdampft das gesamte Filtrat in einem Porzellanschälchen (von etwa 6 ccm Durchmesser) zur Trockne, übergießt den Rückstand mit etwa 3 ccm roter rauchender Salpetersäure, verdampft bei gelinder Wärme und wiederholt nötigenfalls das Abdampfen mit rauchender Salpetersäure, bis der Rückstand im feuchten Zustande gelb erscheint. Der noch feuchte Rückstand wird mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit 2 g eines Gemisches von 3 Teilen reinster Soda und 1 Teil reinstem Natronsalpeter versetzt, getrocknet, dann bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Die Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit so viel Salpetersäure versetzt, daß die Flüssigkeit auch nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Kochen deutlich sauer reagiert. Die etwas eingeengte, klare (wenn nötig filtrierte) ganz erkaltete Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volumen Molybdänlösung (vergl. unter Lösungen No. 9 am Schluß) versetzt und 3 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Entsteht eine gelbe Fällung (herrührend von Phosphorsäure durch ungenügendes Auswaschen des Schwefelarsens), so muß filtriert werden. Das Filtrat oder die mit Molybdänlösung versetzte klar gebliebene Flüssigkeit wird in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt, was meistens nach 5 Minuten langem Erwärmen bei Siedehitze geschieht. Sodann wird filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit verdünnter Molybdänlösung (100 Teile Molybdänlösung, 20 Teile Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 80 Teile Wasser) ausgewaschen, in verdünntem Ammoniak (1 : 2), 2—4 ccm Ammoniak von 0,96 spezifischem Gewicht gelöst, das Filtrat mit $^1/_4$ Raumteil Alkohol versetzt und mit einigen ccm Magnesiamixtur gefällt, der Niederschlag nach einigem Stehen abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak (1 Teil Ammoniak, 2 Teile Wasser und 1 Teil Alkohol) ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in pyroarsensaures Magnesium ($Mg_2As_2O_7$) übergeführt. Man bringt zu dem Zweck den trocknen Niederschlag möglichst vollständig in ein Uhrglas, tränkt das Filter eben mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, trocknet es und verbrennt es dann vorsichtig in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten gibt man den Niederschlag auf dem Uhrglase in den Tiegel, erhitzt zunächst bei 130° im Luftbade, dann 2 Stunden in einem heißen Sandbade, weiter 1—2 Stunden auf einer durch eine Flamme erhitzten Eisenplatte und zuletzt längere Zeit über der Flamme.

Besser verfährt man in folgender Weise: Den noch feuchten Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium löst man durch Auftropfenlassen aus einer Pipette mit möglichst wenig warmer Salpetersäure in einen gewogenen, genügend großen Porzellantiegel und wäscht mehrmals in derselben Weise mit warmem Wasser nach; darauf verdampft man den Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne und glüht den Rückstand allmählich bis zur dunklen Rotglut.

(1 Teil $Mg_2As_2O_7$ = 0,483 Teilen Arsen = 0,637 Teilen arseniger Säure.)

H. Fresenius empfiehlt folgendes Verfahren:[1]) 10 g Substanz werden in eine $^1/_2$ l fassende, tubulierte Retorte aus Kaliglas gebracht, 100 ccm konzentrierte

---

[1]) Tagebl. d. 61. Vers. d. Naturforscher und Ärzte in Köln 1889, 329.

Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und dann, wenn sich das Präzipitat größtenteils gelöst hat, 5 ccm einer kalt gesättigten Eisenchlorürlösung zugefügt. Der im stumpfen Winkel gebogene Hals der Retorte wird mit einem Kühler verbunden, dessen Kühlrohr luftdicht in eine tubulierte Vorlage von 700—800 ccm Inhalt führt. Letztere wird mit 20 ccm Wasser beschickt; sie befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Kühlgefäß und ist durch den Tubus noch mit einer etwas Wasser enthaltenden Péligotschen Röhre verbunden. Man destilliert, bis nur ein geringer Rückstand in der Retorte verbleibt. Es gelingt so, den gesamten Arsengehalt durch eine Destillation in die Vorlage überzuführen. In die aus der Vorlage und der Péligotschen Röhre vereinigten Flüssigkeiten leitet man anfangs unter gelindem Erwärmen, zuletzt in der Kälte Schwefelwasserstoff ein, läßt etwa 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und abermals mit Alkohol aus und wägt als „Arsentrisulfid" (As_2S_3).

Es empfiehlt sich, das gewogene Schwefelarsen in Ammon und kohlensaurem Ammon zu lösen. Bleibt dabei ein Rückstand von organischen Stoffen, so kann das Schwefelarsen aus der ammoniakalischen Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in reinem Zustande abgeschieden und nochmals gewogen werden (1 Teil $As_2S_3 = 0{,}609$ Teilen $As = 0{,}804$ Teilen As_2O_3).

IX. Superphosphate.

1. Stickstoff. 1—1,5 g Substanz werden, wenn der Stickstoff in Form von Ammoniak oder organischen Stoffen vorhanden ist, nach Kjeldahl (S. 136 bezw. 138) verbrannt.

Enthalten die Superphosphate den Stickstoff zum Teil in Form von Salpetersäure, so verfährt man wie bei Peru-Guano (nach S. 169 bezw. S. 141).

Ist der Stickstoff ganz in Form von Salpetersäure vorhanden, so wird in einem aliquoten Teil der für die Phosphorsäure-Bestimmung hergestellten Lösung (No. 2a) der Stickstoff am besten nach K. Ulsch bestimmt (vergl. S. 142).

Die Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs in Ammoniak-Superphosphaten und sonstigen Mischdüngern, in denen Stickstoff als Ammoniak garantiert wird, ist nach einem Beschlusse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche[1]) in einem bestimmten Teil der Lösung, welche man durch Ausschütteln von 20 g Substanz in einem Literkolben wie bei Bereitung der Superphosphatlösung gewinnt, mit Magnesia auszuführen.[2]) Der so bestimmte Stickstoff ist als wasserlöslicher Ammoniak-Stickstoff zu bezeichnen.

Bei allen Superphosphaten, welche als Ammoniak-Superphosphate bezeichnet werden, ist in den Untersuchungs-Attesten nur der Gehalt an Ammoniak-Stickstoff anzugeben, wenn nicht die Ermittelung des Gesamt-Stickstoffs ausdrücklich verlangt worden ist.[3])

2. Wasserlösliche Phosphorsäure. a) Die Ausziehung der Superphosphate soll nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen in folgender Weise geschehen:[4]) 20 g Superphosphat werden in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt. Sodann wird mit Wasser bis zur

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1899, **52**, 81 und 1900, **54**, 8.
[2]) Dieses Verfahren ist auch vom V. intern. Kongreß f. angew. Chemie angenommen.
[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1895, **45**, 370.
[4]) Ebenda 1890, **38**, 284.

Marke aufgefüllt, die ganze Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und filtriert.[1])

Zur Ausschüttelung bedient man sich besonderer Schüttelmaschinen, die durch Handbetrieb oder einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Schnelligkeit der Bewegung werden 150 Touren in der Minute empfohlen.

Wir bedienen uns eines Schüttelapparates von untenstehender Form (Fig. 27), der nach Art des von O. Güssefeld[2]) angegebenen Apparates eingerichtet ist, sehr kräftig schüttelt und mittels eines gewöhnlichen Wassermotors (am wirksamsten sind die sogenannten Nähmaschinen-Motoren) bewegt werden kann.[3])

b) Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure. Sie wird am besten gewichtsanalytisch nach dem Zitratverfahren (vergl. S. 152) ausgeführt.

Die sog. Doppelsuperphosphate enthalten neben freier Phosphorsäure zuweilen größere Mengen Pyrophosphorsäure, welche sich der Fällung bezw. der

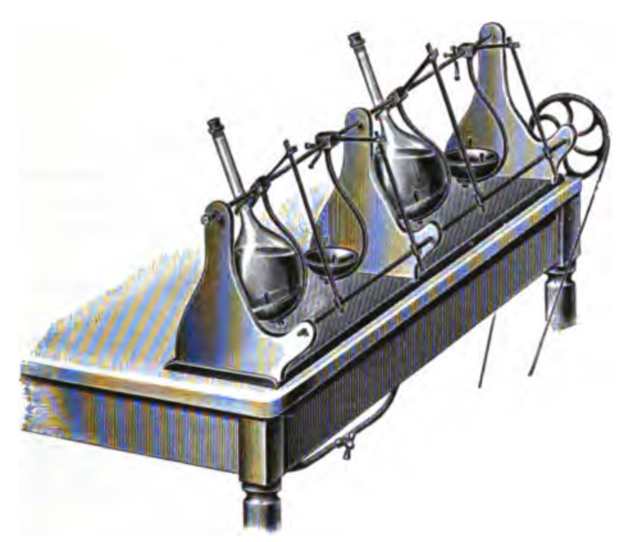


Fig. 27. Schüttelvorrichtung für Superphosphate.

Umsetzung entziehen kann; es muß deshalb bei diesen die wässerige Lösung zunächst mit Salpetersäure gekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umzuwandeln; man verwendet dazu auf 25 ccm Lösung des Superphosphats 10 ccm rauchende Salpetersäure.[4])

3. Zitratlösliche Phosphorsäure. Nach dem Beschlusse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche[5]) ist in Superphosphaten der Gehalt an zitratlöslicher Phosphorsäure nach Petermann (S. 156 No. 4 b) auf Verlangen gesondert zu ermitteln und mitzuteilen und nicht die Gesamtmenge von wasserlöslicher und zitratlöslicher Phosphorsäure als zitratlöslich zu bezeichnen.

[1]) Dieses Verfahren ist auch vom V. intern. Kongreß f. angew. Chemie angenommen.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 43.
[3]) Der Apparat wird von Fr. Hugershoff in Leipzig geliefert.
[4]) Landw. Versuchs-Stationen 1890, **38**, 284.
[5]) Ebenda 1897, **49**, 60.

Anmerkung. Wenn man in Superphosphaten wasserlösliche und in Ammoniumzitrat lösliche Phosphorsäure in einer Behandlung bestimmen will, dann muß man selbstverständlich ein ammoniakalisches Ammoniumzitrat anwenden, weil sonst die freie Phosphorsäure das zitronensaure Ammoniak zersetzen und Zitronensäure frei machen, diese aber unaufgeschlossenes 3-basisches phosphorsaures Calcium auflösen würde.

4. **Gesamtphosphorsäure.** 5 g Substanz werden wie bei Phosphaten usw. (vergl. S. 177) mit Königswasser oder dem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausgekocht und die Phosphorsäure nach dem Molybdän- oder Zitratverfahren bestimmt.[1])

Bei Bestimmung der Gesamtphosphorsäure darf die organische Substanz nie durch Veraschen zerstört werden, weil sich dadurch aus dem einfach phosphorsauren Calcium teilweise pyrophosphorsaures Calcium bildet, das unter Umständen nicht oder nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist.

5. **Fluor** (vergl. S. 163).

6. **Feuchtigkeit** (vergl. S. 136).

X. Salpeter.

a) Chilisalpeter (Natronsalpeter).

1. **Stickstoff.** Nach dem Beschlusse der Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R.[2]) ist der Stickstoff nach einem direkten Verfahren zu bestimmen; gestattet sind die Verfahren von Kühn-Böttcher,[3]) Ulsch, Jodlbaur, Förster und Schlösing-Grandeau.[4])

Das Jodlbaursche Verfahren ist in der bisherigen Ausarbeitung weniger empfehlenswert.

Man löst 20 g Substanz in einem Liter Wasser und verfährt mit 25 ccm dieser Lösung nach einem der S. 144—147 angegebenen Verfahren.

2. **Feuchtigkeit.** Von dem zerriebenen, gut durcheinandergemischten Salpeter werden 5—10 g in einem geräumigen Platintiegel über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so daß der Salpeter eben schmilzt. Man läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Erwärmen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

3. **Sand und organische Stoffe.** 20 g des zerriebenen Salzes werden in heißem Wasser gelöst, die Lösung durch ein vorher bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter in eine Literflasche filtriert, mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, das Filter mit dem Rückstand wieder bei 110° getrocknet und gewogen, schließlich verbrannt und wieder gewogen. Die erste Wägung gibt Sand + organische Substanz, die zweite Wägung, abzüglich der Filterasche, den Sandgehalt allein an. Das Filtrat wird auf 1000 ccm gebracht.

4. **Schwefelsäure.** 200 ccm des nach 3. erhaltenen Filtrates werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Baryumnitrat gefällt. Man läßt längere Zeit — bis 12 Stunden — in der Wärme stehen, weil sich der Niederschlag von Baryumsulfat nur langsam bildet.

---

[1]) Dieses Verfahren ist auch vom V. intern. Kongreß f. angew. Chemie angenommen.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1893, **43**, 325 und 1845, **45**, 343.

[3]) Die Reduktion der Salpetersäure mit Zink-Eisenpulver in alkalischer Lösung unter Zusatz von Spiritus ist vielfach als das Verfahren von Kühn-Böttcher bezeichnet. Verf. hat das Verfahren aber weit eher, nämlich schon in der 1. Auflage seiner Nahrungsmittelchemie 1878, beschrieben.

[4]) Diese Verfahren sind auch vom V. intern. Kongreß f. angew. Chemie angenommen.

5. Chlor. 50—100 ccm des obigen Filtrates werden mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silber in der Kochhitze gefällt und so lange im Kochen erhalten, bis sich das Chlorsilber fest zusammengeballt hat, sodann rasch filtriert, ausgewaschen, im Porzellantiegel unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln geglüht und das Chlorsilber gewogen; auch kann das Chlor in der neutralen Lösung durch eingestellte $^{1}/_{10}$-Normalsilberlösung, unter Anwendung von neutralem, chromsaurem Kalium als Indikator oder in saurer Lösung nach J. Volhard maßanalytisch bestimmt werden.

6. Kalk und Magnesia. In 500 ccm obiger Lösung wird der Kalk wie üblich durch oxalsaures Ammon, die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt.

7. Natron. Das Natron ergibt sich entweder durch Rechnung oder auf die Weise, daß man 100 ccm obiger Lösung mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, alsdann ein wenig trocknes kohlensaures Ammon in den Tiegel gibt, im bedeckten Tiegel nochmals glüht und diese Behandlung mehrmals wiederholt, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes gleich bleibt. Aus dem nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums verbleibenden schwefelsauren Natrium wird durch Multiplikation mit 0,437 die Menge des Natrons berechnet.

Über die etwaige Gegenwart einer größeren oder geringeren Menge von Kali im Chilisalpeter erhält man annähernd Aufschluß, wenn man den Rückstand der schwefelsauren Salze in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auflöst und in der Lösung mit Chlorbaryum die Schwefelsäure genau bestimmt. Es wird von der Gesamtmenge der schwefelsauren Salze zunächst das vorhandene schwefelsaure Calcium und Magnesium abgezogen und dann das schwefelsaure Kalium und Natrium nach folgender Formel berechnet:

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}45919)}{0{,}10419}; \; K = A - N.$$

A bedeutet die Gesamtmenge der schwefelsauren Alkalien, S die an Alkalien gebundene Schwefelsäure, N die Menge des schwefelsauren Natriums und K die des schwefelsauren Kaliums.

Bei den im Chilisalpeter vorhandenen geringen Mengen Kali ist dieses Verfahren jedoch sehr ungenau.

8. Nachweis und Bestimmung von Perchlorat in Salpeter. B. Sjollema[1]) hat in einem Chilisalpeter, der schädliche Wirkungen auf Pflanzen geäußert hatte, als Ursache dieser schädlichen Wirkung Perchlorat erkannt, das schon in geringen Mengen schädlich für Pflanzen wirkt.

Zum qualitativen Nachweis[2]) löst man 100 g Salpeter in $^{1}/_{2}$ oder 1 l Wasser, versetzt einen aliquoten Teil der Lösung mit feuchtem Silberoxyd im Überschuß, filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht, nimmt den Glührückstand mit heißem Wasser auf und setzt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Silberlösung zu. Wenn Perchlorat vorhanden ist, so entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber.

Erck[3]) löst für den Zweck 100 g Salpeter in 80 ccm Wasser, setzt 7 ccm Salpetersäure und 8 ccm 92prozentigen Weingeist zu und kocht 5 Minuten. Unter Entwickelung von salpetrigen und aldehydartig riechenden Dämpfen wird alles in Form von Chloriden und Chloraten vorhandene Chlor verflüchtigt. Gibt eine Probe der gekochten Lösung mit Silbernitrat noch eine Chlorreaktion, so muß noch mehr Salpetersäure und Weingeist zugesetzt und weiter gekocht werden. Die von Chloriden und Chloraten befreite Lösung wird dann mit chlorfreiem Natriumkarbonat oder -bikarbonat im Überschuß versetzt, in einer Platinschale zur Trockne

---

[1]) Chem.-Zeitung 1896, **20**, 1002.
[2]) Ebenda 1897, **21**, 44.
[3]) Ebenda 1897, **21**, 10.

verdampft, geglüht und der Glührückstand, wie vorhin angegeben, mit Silberlösung geprüft. Dieses Verfahren hat vor dem Sjollemaschen keine Vorzüge, ist aber umständlicher.

Fresenius und Bayerlein[1]) weisen nach dem Verfahren von M. van Brenkeleveen durch Überführung des Perchlorats in Rubidiumperchlorat das Perchlorat qualitativ nach.

Zur quantitativen Bestimmung wird zunächst in einer wässerigen Lösung des Salpeters das als Chlorid vorhandene Chlor bestimmt; eine weitere gewogene Probe Salpeter wird unter Zusatz von wenig Alkalihydrat oder Alkalikarbonat (Loges[2])) oder Natriumkarbonat (Förster[3])) oder gebranntem Kalk, Kalkhydrat oder Calciumkarbonat (Blattner und Bresseur[4])) oder Pyrolusit (C. Gilbert[5])) bis zur Dunkelrotgluthitze geglüht und in dem Glührückstande das Chlor bestimmt. Der Mehrgehalt an Chlor nach dem Glühen gibt das als Chlorat und Perchlorat vorhandene Chlor an. Bei der gesonderten Bestimmung des Chlorates verfährt Loges[2]) wie folgt: 5 g Salpeter werden mit 10 g ausgewaschenem, chlorfreiem Zinkstaub und 150 ccm einer 1 %igen Essigsäurelösung eine halbe Stunde schwach gekocht; darauf wird filtriert und in dem Filtrat Chlor als Chlorid und Chlorat bestimmt.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche hat beschlossen,[6]) von einer gesonderten Bestimmung des Chlorates neben Perchlorat im Chilisalpeter abzusehen, vielmehr das Chlor in diesen beiden Verbindungsformen zusammen zu bestimmen.

$$1 \text{ Teil } Cl \text{ ist} = 2{,}805 \text{ Teilen } ClO_4 = 3{,}455 \text{ Teilen } NaClO_4.$$

Bezüglich des zulässigen Gehaltes an Perchlorat usw. hat der Verband landw. Versuchs-Stationen i. D. R. beschlossen:

1. Nach neueren Beobachtungen müssen Salpeter schon mit einem Gehalt von 1 % Perchlorat unbedingt als gefährlich und bedenklich bezeichnet werden, namentlich in ihrer Anwendung zu Roggen, Gerste, Weizen und auch Hafer. In sauren Moorböden, namentlich zu Roggen, sind Salpeter schon mit $^1/_2$ % Perchlorat als gefährlich zu bezeichnen.

2. Die sogenannte Perchloratklausel der Hamburger Salpeterhändler, nach welcher bis zu $^3/_4$ % Perchlorat nach dem indirekten Verfahren mit zu bezahlen, ein höherer Perchloratgehalt zwar entschädigungspflichtig sei, aber nicht zur Ablehnung eines solchen Salpeters berechtige, ist vollkommen unannehmbar und überhaupt nicht in Betracht zu ziehen.

3. Es ist immer wieder hervorzuheben, daß die Hamburger Durchschnitts-Schiffs-Analyse nach dem indirekten (Differenz-) Verfahren in keiner Weise den Landwirten die notwendige Gewähr für die Lieferung eines vollwertigen Salpeters bietet. Eine solche ist vielmehr nur in der direkten Stickstoffbestimmung der Teilladungen gegeben.

b) Kalisalpeter.

Stickstoff, Feuchtigkeit, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Sand werden wie bei Chilisalpeter bestimmt.

Kali. 10 g Salpeter werden in 1 l Wasser gelöst und 25 ccm davon zur Bestimmung des Kalis nach S. 157 verwendet, wobei zur Zerstörung der Salpeter-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, **37**, 501.
[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1898, **50**, 39.
[3]) Chem.-Zeitung 1898, **22**, 357.
[4]) Ebenda 1898, **22**, 589.
[5]) C. Gilbert, Methoden zur Bestimmung des Perchlorates. Tübingen, Verlag v. Franz Pietzker. 1899.
[6]) Landw. Versuchs-Stationen 1898, **50**, 36.

säure wiederholt vorsichtig mit Oxalsäure zur Trockne verdampft und abgeglüht werden muß. Man kann auch das salpetersaure Kalium durch wiederholtes Abdampfen der Lösung mit Salzsäure in Chlorkalium überführen, Schwefelsäure durch Chlorbaryum ausfällen, mit Ammon und kohlensaurem Ammon versetzen usw. Ist gleichzeitig das Natron zu bestimmen, so wird die Gesamtmenge der Chloralkalien vorher gewogen, diese mit Platinchlorid eingedunstet und Kali und Natron wie üblich bestimmt und berechnet (S. 29).

XI. Ammoniaksalz; Schwefelsaures Ammon.

1. Stickstoff. Der Verband landw. Versuchs-Stationen i. D. R. schreibt[1]) für die Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs in Ammoniaksalzen und Mischungen dieser Salze mit Superphosphaten bezw. anderen Stoffen Auskochen von 1 g Substanz mit 3 g möglichst kohlensäurefreier Magnesia vor.[2])

Zweckmäßig werden 10 g Substanz in 1 l Wasser gelöst, davon 100 ccm in einen 500—600 ccm-Kolben gebracht, mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit 3 g frisch gebrannter, kohlensäurefreier Magnesia versetzt und das Ammoniak abdestilliert. Dieses ist erreicht, wenn von den 150 ccm etwa 100 ccm abdestilliert sind. Bei Anwendung von 100 ccm der Lösung = 1 g Substanz müssen 20 ccm Normalschwefelsäure vorgelegt werden.

2. Feuchtigkeit. Vergl. S. 136.

3. Prüfung auf Rhodanverbindungen. Eine wässerige Lösung des Salzes wird mit einigen Tropfen Salzsäure und darauf mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von Rhodanverbindungen entsteht eine mehr oder weniger blutrote Färbung.

Quantitativ läßt sich der Rhodangehalt in der Weise bestimmen, daß man die Lösung mit Silbernitrat fällt, filtriert, den Niederschlag mit Soda und Salpeter schmilzt, die Schmelze mit Salpetersäure eindampft, den Rückstand mit Salzsäure aufnimmt und in der Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt; aus der gefundenen Menge Schwefelsäure berechnet sich dann der Gehalt an Rhodan. H. Offermann[3]) empfiehlt 5 g Substanz mit Alkohol 1 Stunde auszuziehen und in dem alkoholischen Auszug das Rhodan entweder kolorimetrisch oder maßanalytisch mittels Silberlösung oder durch Bestimmung des Stickstoffs in dem Auszug nach Kjeldahl oder durch Oxydation des Abdampfrückstandes mit Brom und Bestimmung der Schwefelsäure zu ermitteln. Gefundener Stickstoff $\times$ 4,143 = Rhodan (CNS). Gefundenes $BaSO_4 \times 0{,}498$ = Rhodan (CNS).

XII. Superphosphatgips, Phosphatgips und Gips.

Diese drei Düngemittel dienen als Einstreu in die Viehställe (vergl. S. 134).

Superphosphatgips ist ein mit Schwefelsäure aus einem viel kohlensaures Calcium enthaltenden Phosphat hergestelltes Erzeugnis; er enthält neben viel Gips einige Prozente (5—7 %) lösliche Phosphorsäure.

Unter Phosphatgips versteht man die ausgewaschenen Rückstände von der Doppel-Superphosphat-Herstellung; er enthält neben Gips einige Prozente (2—4 %) unlösliche Phosphorsäure.

Der Einstreugips dagegen wird durch einfaches Zerkleinern des in der Natur vorkommenden Gipses gewonnen und besteht durchweg aus reinem Calciumsulfat + Kristallwasser. Mitunter sind Sand oder kohlensaure Erden beigemengt.

---

1) Landw. Versuchs-Stationen 1897, 49, 15 und 1898, 50, 169.

2) Dieses Verfahren ist auch vom V. intern. Kongreß f. angew. Chemie angenommen.

3) Biedermann, Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1893, 22, 507.

1. Freie Phosphorsäure (vergl. S. 148).

2. Wasserlösliche Phosphorsäre wie bei Superphosphat (S. 180).

3. Gesamtphosphorsäure ebenso wie bei Superphosphat (S. 182). Differenz zwischen Gesamt- und wasserlöslicher Phosphorsäure gibt die unlösliche Phosphorsäure.

4. Schwefelsäure, Kalk und Magnesia. 5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure gekocht, in einen Literkolben filtriert, mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser bis zu 1 l ausgewaschen bezw. aufgefüllt, in 100 ccm des Filtrats die Schwefelsäure und in 50 ccm Kalk und Magnesia bestimmt.

Enthält die Lösung, wie bei dem Phosphatgips, gleichzeitig Eisenoxyd und Tonerde, so werden diese nach dem Abstumpfen der Salzsäure wie bei Boden (S. 24) erst mit essigsaurem Natrium abgeschieden, in der essigsauren Lösung der Kalk durch oxalsaures Ammon und im Filtrat hiervon die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt.

Bei Einstreugips kann man auch 1—2 g der fein gepulverten Substanz durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium — kohlensaures Natrium ist nicht so gut — zerlegen oder noch zweckmäßiger mit 4—5 Teilen kohlensaurem Natriumkalium im Platintiegel zusammenschmelzen und die Schmelze, indem man Tiegel mit Inhalt in ein Becherglas oder in eine Porzellanschale bringt, mit Wasser behandeln. Die Flüssigkeit wird einige Zeit bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlensauren Alkalien gekocht, heiß filtriert, der Rückstand mit ammoniak- und ammoniumkarbonathaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 ccm) gebracht und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt, indem man die Lösung unter Bedecken des Becherglases mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbaryum versetzt. Den Filterrückstand von der Schmelzelösung kann man, wenn er nur aus kohlensaurem Calcium besteht, direkt anhaltend glühen und als Kalk wägen. Ist auch auf Tonerde, Eisenoxyd und Magnesia Rücksicht zu nehmen, so löst man unter Bedecken des Trichters den Niederschlag vom Filter mit salzsäurehaltigem Wasser, oxydiert, versetzt mit Ammoniak, fällt im Filtrat, wie üblich, erst den Kalk und dann die Magnesia.

5. Sand und Unlösliches. Der Filterrückstand von der Auflösung von 5 g in salzsäurehaltigem Wasser wird nach dem Trocknen geglüht und als Sand + Unlösliches gewogen.

6. Feuchtigkeit. Vergl. S. 136.

XIII. Kalisalze, Kochsalz und Viehsalz.

1. Feuchtigkeit. Der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche hat für die Wasserbestimmung in Kalisalzen folgendes Verfahren vereinbart:[1])

„10 g der Probe werden im bedeckten Platintiegel über kleiner Flamme etwa 10 Minuten bei dunkeler Rotglut erhitzt. Bei chlormagnesiumhaltigen Salzen ist die Probe mit frisch ausgeglühtem Ätzkalk zu überschichten.“

Beim Beginn des Erhitzens wird man zweckmäßig die Flamme sehr vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegen und erst nach dem Aufhören des Knisterns ständig mit kleiner Flamme bis zur Gewichtsbeständigkeit glühen.

Falls organische Stoffe, z. B. wie bei dem mit Wermutkraut denaturierten Viehsalz oder in Torf-Kainit vorhanden sein sollten, so bestimmt man den

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1892, **42**, 172.

Feuchtigkeitsgehalt durch anhaltendes Trocknen bei 140—150° bis zur Gewichtsbeständigkeit.

2. Alkalien (Kali und Natron). Nach den Beschlüssen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche[1]) soll zur Bestimmung des Kalis in den Staßfurter Kalisalzen nur Wasser zur Lösung angewendet werden. Das abgekürzte Verfahren, wie es nachstehend angegeben wird, wird als Verbandsverfahren angenommen, doch ist der Kaliumplatinchlorid-Niederschlag durch Auflösen usw. von seinen Verunreinigungen zu befreien.

Die Untersuchung kann nach einem der folgenden drei Verfahren ausgeführt werden:

a) 10 g des durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Kalisalzes werden mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und von dieser Lösung aliquote Teile (25 oder 50 ccm) zur Bestimmung verwendet. Sie werden zuerst durch Fällen mit Chlorbaryum von Schwefelsäure befreit und weiter wie bei Kalibestimmung (S. 137 bezw. 29) mit Ammoniak, kohlensaurem Ammon, Oxalsäure usw. behandelt.

b) Bei Kainit und Chlorkaliumsalzen, welche neben Chloriden nur wenig schwefelsaure Salze enthalten, kann man das Kali auch in abgekürzter Weise bestimmen. K. Müller[2]) verfährt dabei in folgender Weise: 250 ccm des Filtrates der wässerigen Lösung (10 g auf 500 ccm) werden im 500 ccm-Kolben nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure mit kalifreier Chlorbaryumlösung unter Vermeidung eines größeren Überschusses gekocht, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm = 1 g Substanz in einer Porzellanschale auf ein Volumen von etwa 20 ccm eingeengt, sodann mit 10 ccm Platinchlorid = 1 g Platin versetzt und zur Trockne eingedampft. Die erkaltete Masse wird mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, mit 80 %-igem Alkohol übergossen, mit dem Pistill fein zerrieben und mindestens 10 Minuten stehen gelassen; sodann wird filtriert, das Kaliumplatinchlorid mit 80 %-igem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand getrocknet. Das Kaliumplatinchlorid wird in eine gewogene Platinschale gebracht, das Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, das Waschwasser zum Salz hinzugefügt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; schließlich wird bei 130° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet, oder das Kaliumplatinchlorid wird im Goochschen Tiegel gesammelt, mit 80 %-igem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen, hierauf das Kaliumplatinchlorid mit heißem Wasser ausgewaschen und der Tiegel nach dem Trocknen zurückgewogen.

c) Bestimmung des Kalis mit Überchlorsäure (vergl. S. 159).

3. Schwefelsäure. Sie wird in 50 ccm der nach 2a erhaltenen Lösung durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt.

4. Chlor. Zu dieser Bestimmung bereitet man eine wässerige Lösung, etwa 10 g zu 1000 ccm, und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung unter Zusatz von einigen Tropfen einer 10 %-igen Lösung von neutralem chromsaurem Kalium als Indikator.

5. Der in Säure unlösliche Rückstand (Ton, Sand, Torf, etwaiges Wermutpulver bei Viehsalz). Zur Bestimmung des in Säuren unlöslichen Rückstandes werden 50 g mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, vom Unlöslichen durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter abfiltriert, der Rückstand samt Filter

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1898, **49**, 11 und 1898, **50**, 159.

[2]) Ebenda 1898, **49**, 7.

bei 100° getrocknet und gewogen, nötigenfalls weiter eingeäschert und wieder gewogen, um die unlöslichen Mineralstoffe (Sand usw.) zu finden.

6. Kalk und Magnesia. 10 g oder je nach dem Gehalt eine kleinere oder größere Menge werden in verdünnter Salzsäure gelöst, ammoniakalisch gemacht, sodann der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt, filtriert, im Gebläse geglüht und als Calciumoxyd gewogen.

Im Filtrat wird mit phosphorsaurem Natrium die Magnesia gefällt, ein Drittel des Flüssigkeitsvolumens 10%-iges Ammoniak zugesetzt, nach 12 Stunden filtriert, der Niederschlag im Gebläse geglüht und als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

XIV. Düngergemische.

(Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate.)

1. Stickstoff. Der Gesamtstickstoff wird bei Gegenwart von Nitraten wie bei dem rohen Peru-Guano (S. 169), nach Jodlbaur bezw. nach Förster (S. 141) bestimmt. Liegen reine Ammoniak-Salpeter-Mischungen vor, so kann man erst das Ammoniak nach S. 142 und die Salpetersäure nach Schlösing-Wagner usw. (S. 144 u. ff.) bestimmen.

Nach einem der S. 145 u. f. angegebenen Reduktions-Verfahren kann man, wenn nicht Ammoniak- und Salpeter-Stickstoff getrennt bestimmt werden sollen, die beiden Bestimmungen vereinigen, indem man zunächst reduziert und darauf das fertige und gebildete Ammoniak abdestilliert. Man erhält auf diese Weise Ammoniak- + Salpeter-Stickstoff.

Ist der Stickstoff in Form von Ammoniak, Salpetersäure und organischen Verbindungen vorhanden und sollen alle 3 Formen getrennt bestimmt werden, so verfährt man wie folgt:

2—3 g Substanz (je nach Gehalt) werden mit etwa 25 ccm Wasser angerührt, auf ein Filter (von schwedischem Filtrierpapier) gespült, in einen Kolben von 200 ccm ausgewaschen und der hinreichend ausgewaschene Rückstand direkt samt Filter nach Kjeldahl verbrannt; er ergibt den unlöslichen organischen Stickstoff. Das Filtrat wird auf 200 ccm aufgefüllt, die Hälfte davon (= 100 ccm) in einem 500—600 ccm-Kolben nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser mit etwa 20 g Kalihydrat und einigen Körnchen übermangansaurem Kalium versetzt, der Kolben wie in Fig. 20 (S. 139) rasch mit einer titrierte Schwefelsäure enthaltenden Vorlage verbunden und nach Lösen des Kalihydrats erhitzt, bis etwa 100 ccm abdestilliert sind. Man titriert die vorgelegte Schwefelsäure und erhält so Ammoniak- (+ etwa in geringer Menge vorhandenen gelösten organischen) Stickstoff.

Der Kolbeninhalt, welcher von hinreichend zugesetztem Kaliumpermanganat noch grünlich gefärbt sein muß, wird erkalten gelassen, mit 50 ccm Wasser verdünnt, dann nach S. 145 mit 75 ccm Alkohol und je 8—10 g Zink-Eisenstaub versetzt, wieder mit einer neu beschickten, titrierte Schwefelsäure enthaltenden Vorlage verbunden, 3—4 Stunden stehen gelassen und wie bei Salpeter-Bestimmungen S. 145 destilliert. Durch Titration der vorgelegten Schwefelsäure erhält man den Salpetersäure-Stickstoff.

2. Phosphorsäure. Die lösliche, zitratlösliche und Gesamtphosphorsäure wird wie in den Superphosphaten (S. 180 u. f.) bestimmt.

3. Kali. 20 g Substanz werden in einer Porzellanschale mit etwa 200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, dann absitzen gelassen, in einen Literkolben abgegossen und der Rückstand nochmals mit 200 ccm Wasser gekocht. Man spült alsdann das

Ganze in den Literkolben, läßt erkalten, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter. Von dem Filtrate verwendet man 50—100 ccm zur Bestimmung des Kalis nach S. 157.

4. Feuchtigkeit. Vergl. S. 136.

Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt.

Die Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt richtet sich in erster Linie nach den mit dem Lieferer getroffenen Vereinbarungen. Hierbei sind mehrere Fälle zu berücksichtigen.

1. Fall. Am richtigsten ist es, für die zu liefernden einzelnen Düngerbestandteile (Stickstoff, lösliche Phosphorsäure, Kali usw.) einen festen Preis für je 1 kg zu vereinbaren und die Düngemittel nach dem wirklich gelieferten und jedesmal ermittelten Gehalt zu bezahlen, indem man letzteren einfach mit dem vereinbarten Grundpreis multipliziert. So wird es auch schon vielfach bei Massenlieferungen an größere Verbände gehandhabt. Man bestellt Düngemittel von annähernd z. B. 7 % Stickstoff und 9 % löslicher Phosphorsäure mit einem Grundpreise von z. B. 1,20 M. für 1 kg Stickstoff und 0,40 M. für 1 kg lösliche, d. h. wasserlösliche Phosphorsäure, ermittelt jedesmal nach einer guten Durchschnittsprobe den Gehalt, multipliziert letzteren mit den vereinbarten Preisen und bezahlt darnach. Sind im vorstehenden Falle z. B. 6,72 % Stickstoff und 9.43 % lösliche Phosphorsäure gefunden worden, so werden bezahlt:

für Stickstoff	$6{,}72 \times 1{,}20 =$	8,06 M.,
„ lösliche Phosphorsäure	$9{,}43 \times 0{,}40 =$	3,77 „
	Summa:	11,83 M.,

also 11,83 M. für 1 dz. = 100 kg.

Dieses an sich richtigste Verfahren läßt sich aber nicht überall durchführen.

2. Fall. Es wird ein fester Geringstgehalt gewährleistet und eine gewisse Gehaltsschwankung (Latitüde), z. B. 3 % (d. h. in Prozenten der Bestandteile) ausbedungen, d. h. es dürfen bei garantierten 10 % Stickstoff oder löslicher Phosphorsäure 0,3 % oder für je 1 % = 0,03 % fehlen, ohne daß eine Rückvergütung einzutreten braucht; wenn also statt 10 % nur 9,7 % gefunden werden, so liegt der Unterschied innerhalb der zulässigen Gehaltsgrenzen. Fehlen aber 0,5 %, sind also statt 10 % nur 9,5 % usw. geliefert, so muß eine Rückvergütung für den ganzen Mindergehalt eintreten.

Dabei gilt meistens wieder als Regel, daß der Mindergehalt des einen Bestandteiles bis zu der Höhe von 1 % durch den Mehrgehalt eines anderen Bestandteiles ausgeglichen werden kann. Wenn z. B. 7 % Stickstoff und 9 % lösliche Phosphorsäure bei einer Gehaltsschwankung von 3 % und einer Ausgleichsbedingung von 1 % für jeden Bestandteil gewährleistet, aber nur 6,61 % Stickstoff und 9,45 % lösliche Phosphorsäure geliefert sind, so wird der fehlende Gehalt von 0,39 % Stickstoff zum Teil durch den Mehrgehalt von 0,45 % löslicher Phosphorsäure ausgeglichen und gegengerechnet.

Bei der Berechnung kommt es weiter darauf an, welche Preise für die einzelnen Düngerbestandteile vereinbart sind. Ist der Preis für 1 kg Stickstoff zu 1,20 M., der für 1 kg lösliche Phosphorsäure zu 0,40 M. vereinbart, so beträgt der Geldwert:

für den Fehlbetrag an Stickstoff	$0{,}39 \times 1{,}20 =$	$-$ 0,47 M.,
„ „ Mehrbetrag an löslicher Phosphorsäure .	$0{,}45 \times 0{,}40 =$	$+$ 0,18 „
		$-$ 0,29 M.,

d. h. es sind für je 100 kg Dünger 29 Pf. zurück zu vergüten bezw. am Preise nachzulassen.

3. Fall. In anderen Fällen wird aber bei einer festen allgemeinen Gehaltsgarantie kein fester Preis für die einzelnen wertbestimmenden Bestandteile, sondern ein Gesamtpreis für den Dünger vereinbart und hier muß man die Minderwertsberechnung in anderer Weise vornehmen.

a) Handelt es sich um ein Düngemittel mit nur einem einzigen wertbestimmenden Bestandteil, so ist die Berechnung einfach. Angenommen, es besteht folgende Beziehung zwischen Garantie, Befund und Preis:

	Garantie	Befund	Preis für 100 kg
1. Superphosphat . .	18,0 % Phosphorsäure	17,26 % Phosphorsäure	7,20 M.
2. Chilisalpeter . .	15,5 „ Stickstoff	15,05 „ Stickstoff	17,50 „
3. Kainit	12,4 „ Kali	11,75 „ Kali	2,05 „

so kostet nach der Garantie und dem vereinbarten Preise je 1 kg:

Lösliche Phosphorsäure bei No. 1	Stickstoff bei No. 2	Kali bei No. 3
$\frac{7,20}{18} = 0,40$ M.	$\frac{17,50}{15,50} = 1,13$ M.	$\frac{2,05}{12,4} = 0,165$ M.,

also sind nach dem wirklichen Gehalt der gelieferten Ware wert je 100 kg:

1. Superphosphat	$17,26 \times 0,40 =$	6,90 M.
2. Chilisalpeter	$15,05 \times 1,13 =$	17,00 „
3. Kainit.	$11,75 \times 0,165 =$	1,94 „

Hierbei pflegt in den Superphosphaten die wasserunlösliche Phosphorsäure nicht berücksichtigt zu werden; falls sie zitratlösliche Phosphorsäure enthalten und letztere als wertbestimmend mit angesehen wird, bedarf es hierüber einer vorherigen Vereinbarung.

Im Kainit und den Kalisalzen wird nur das Kali als wertbestimmend angesehen.

b) Weniger einfach ist die Berechnung, wenn ein Düngergemisch mit mehreren wertbestimmenden Bestandteilen vorliegt und ebenfalls nur ein Pauschpreis vereinbart ist. In diesem Falle muß man für einen oder zwei der Wertbestandteile nach den zeitlichen Preisen den Geldwert berechnen, diesen vom Gesamtpreise abziehen und den Rest auf den noch vorhandenen Wertbestandteil verteilen.

Angenommen, es lautet Garantie, Befund und Preis:

α) Für Salpeter-Superphosphat.

Preis für 100 kg 12,00 M.	Garantie	Befund
Stickstoff	7 %	6,58 %.
Lösliche Phosphorsäure	9 „	9,25 „

β) Für Kali-Ammoniak-Superphosphat.

Preis für 100 kg 10,60 M.	Garantie	Befund
Stickstoff	5 %	5,11 %.
Lösliche Phosphorsäure	10 „	9,05 „
Kali	3 „	2,71 „

Der zeitliche und örtliche Handelspreis für lösliche Phosphorsäure bezw. Kali kann leicht nach den Preisen und Gehalten der ungemischten[1]) Superphosphate bezw. Kalisalze ermittelt werden; wenn hiernach 1 kg wasserlösliche Phosphorsäure 0,40 M., 1 kg Kali 0,20 M. kostet, so sind in dem Salpeter-Superphosphat 9 % lösliche Ph. $= 9 \times 0,40 =$ 3,60 M. wert, diese von den 12,00 M. Gesamtpreis abgezogen, bleibt $12,00 - 3,60 = 8,40$ M. für 7 % Stickstoff, also für 1 % $= \frac{8,40}{7} = 1,20$ M.; danach berechnet sich der Geldwert der gelieferten Ware nach dem wirklichen Befunde zu:

für Stickstoff	$6,58 \times 1,20 =$	7,90 M.,
„ lösliche Phosphorsäure . .	$9,25 \times 0,40 =$	3,70 „
	im ganzen	11,60 M.,

also sind statt 12,00 M. nur 11,60 M. für 100 kg zu zahlen.

[1]) Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich in den gemischten Düngemitteln der Stickstoff 20—30 Pf., die Phosphorsäure 10—15 Pf. höher stellt, als in den betreffenden ungemischten Düngern.

β) Für das Kali-Ammoniak-Superphosphat stellt sich die Berechnung wie folgt:

10 % lösliche Phosphorsäure sind wert 10 × 0,40 = 4,00 M., 3 % Kali = 3 × 0,20 = 0,60 M. Die Summe 4,00 + 0,60 = 4,60 M. von 10,60 M. Gesamtpreis abgezogen, 10,60 — 4,60 = 6,00 M. ist Restwert für 5 % Stickstoff, also kostet 1 kg des letzteren 1,20 M.

Hieraus ergibt sich der Geldwert der gelieferten Ware nach dem Befunde:

für Stickstoff	5,11 × 1,20 = 6,13 M.,
„ lösliche Phosphorsäure	9,05 × 0,40 = 3,62 „
„ Kali	2,71 × 0,20 = 0,54 „
	im ganzen 10,29 M.,

d. h. statt 10,60 M. sind nur 10,29 M. für 100 kg zu zahlen.

4. Knochenmehl. Das Knochenmehl setzt sich aus mit Leimsubstanz durchwachsenem Kalkphosphat zusammen. Hier gibt es für den Stickstoff und die Phosphorsäure im getrennten Zustande keine Einzelpreise. Man muß daher bei einem Mindergehalt entweder von dem Preise des Stickstoffs in einem ähnlichen Düngemittel, z. B. Hornmehl, worin ebenfalls nur der Stickstoff als wertbestimmend angesehen wird, ausgehen, oder man legt für die Phosphorsäure einen hypothetischen Wert, der zwischen dem der unlöslichen und wasserlöslichen Phosphorsäure liegt, zugrunde, berechnet hiernach den Geldwert dieses Bestandteiles und verrechnet den Rest auf den anderen Bestandteil.

Angenommen ein Knochenmehl mit einer Garantie von 4,50 % Stickstoff und 20 % Phosphorsäure ist zu 11,00 M. für 100 kg verkauft, die Untersuchung der gelieferten Ware aber hat 3,96 % Stickstoff und 20,98 % Phosphorsäure ergeben.

Wenn Hornmehl-Stickstoff zurzeit etwa 1,00 M. für 1 kg kostet, so sind die garantierten 4,50 % Knochenmehl-Stickstoff 1,00 × 4,50 = 4,50 M. wert; es bleiben also 11,00 — 4,50 = 6,50 M. für 20 % Phosphorsäure oder für 1 % = $\frac{6,50}{20}$ = 0,33 M. übrig.

Die gelieferte Ware ist hiernach für 100 kg wert:

für Stickstoff	3,96 × 1,00 = 4.40 M.,
„ Phosphorsäure	20,98 × 0,33 = 6,92 „
	im ganzen 10,88 M.

Oder man nimmt für Phosphorsäure einen hypothetischen Wert z. B. 0,30 M. für 1 kg an und berechnet nach der Garantie und dem Preise den Wert des Stickstoffs.

Auf diese Weise sind 20 kg Phosphorsäure 6,00 M. wert; diese von 11,00 M. abgezogen, also 11,00 — 6,00 = 5,00, bleibt 5,00 M. für 4,5 % Stickstoff, also sind für 1 kg Stickstoff = $\frac{5,00}{4,5}$ = 1,11 M. zu berechnen.

Die gelieferte Ware hat demnach für 100 kg Geldwert:

für Stickstoff	3,96 × 1,11 = 4,40 M.,
„ Phosphorsäure	20,98 × 0,30 = 6,29 „
	Summe 10,69 M.,

d. h. statt 11,00 M. sind nur 10,69 M. für 100 kg zu zahlen.

Bei Knochenmehl empfiehlt sich unbedingt zu fordern, daß der fehlende Stickstoff nur bis zu 0,5 % durch ein Mehr an Phosphorsäure ausgeglichen werden darf; denn bei den entleimten Knochenmehlen nimmt die Phosphorsäure in dem Maße zu, als der Stickstoff abnimmt. Diese können aber nicht mehr als gleichwertig mit dem nicht entleimten Normalknochenmehl angesehen werden, weil die Wirkung des Knochenmehles überhaupt zweifellos um so besser und rascher ist, je mehr Leim auf das mit ihm durchwachsene Kalkphosphat entfällt, denn die Lösung des letzteren wird durch die Fäulnis des Leimes bewirkt, und je größer der Gehalt hieran ist, desto schneller wird die Fäulnis verlaufen.[1])

5. Thomasphosphatmehl. Das Thomasphosphatmehl wird entweder nach dem Gehalt an Gesamt- oder an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure als Grundlage für die

[1]) Dieses gilt aber nur für den mit dem Kalkphosphat durchwachsenen Leim, nicht aber für die in Form von Hornmehl, Fleisch usw. mechanisch beigemengten Stickstoff-Verbindungen.

Geldwertsberechnung verkauft; es sollte daher auch in letzterem Falle eine Entschädigung verlangt werden können, wenn an dem garantierten Gehalt mehr als $^1/_2$ % fehlt. Der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche hat sich auch für diese Latitüde ausgesprochen,[1]) jedoch ist eine Einigung mit den Thomasphosphatfabriken bisher nicht erzielt, da von letzteren eine Latitüde von 0,75 % verlangt wird. Der Mindergeldwert berechnet sich dann einfach nach Maßgabe des Garantiegehaltes und des vereinbarten Preises. Wenn aber der Ankauf des Thomasphosphatmehles nach Gesamtphosphorsäure und Feinmehl erfolgt, so soll nach den Beschlüssen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche[2]) eine Kompensation irgend welcher Art zwischen Feinmehl und Phosphorsäure nicht stattfinden, vielmehr die Entschädigung bei Mindergehalt getrennt geregelt werden und zwar für die Phosphorsäure nach dem festgesetzten Preise, für Feinmehl mit 2,50 M. für das Prozent und 10000 kg.

Maſsregeln für die Düngerkontrolle.

Da der Düngerhandel in Deutschland noch nicht wie in Amerika, Frankreich, Belgien, Finnland usw. gesetzlichen Bestimmungen unterliegt, so ist der deutsche Landwirt auf Selbstschutz angewiesen; die Kontrolle wird bis jetzt durch eigens von ihm geschaffene Anstalten, die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, nach einem privaten Abkommen zwischen diesen bezw. den Landwirtschaftskammern und den Düngerfabriken bezw. Handelsfirmen gehandhabt.

Hierbei empfiehlt es sich, gewisse allgemein gültige Maßregeln zu treffen, welche einerseits den Landwirt vor Übervorteilung, andererseits den rechtschaffenen Fabrikanten vor verwerflichem Wettbewerb schützen.

Als solche Maßregeln sind zu beachten:

1. daß die Bezeichnung der Dünger voll und ganz ihrer Natur entspricht. Dieses betrifft:

a) in erster Linie den Peruguano. Unter dem Namen Peruguano oder schlechtweg „Guano", worunter fast stets der Peruguano verstanden wird, sollten nur solche Düngemittel zugelassen werden, welche außer Schwefelsäure zum Aufschließen keine anderen Zusätze erhalten haben. Haben stickstoffhaltige Guanosorten (also Peru-, Saldanha-Bay- oder Ichaboe-Guano usw.) stickstoffhaltige Zusätze wie Ammoniaksalz, Salpeter usw. erfahren, so sollten diese Mischungen deutlich durch Zusätze, z. B. „gemischter" Guano, „Ammoniak"- oder „Salpeter"-Guano gekennzeichnet werden.

Alle Düngemittel, welche aus stickstofffreien Phosphatguanos gewonnen sind, sollten nicht die einfache Bezeichnung „Guano" führen dürfen; sie müßten entweder einen Zusatznamen führen, welcher ihren Fundort andeutet, also Baker- oder Méjillones- usw., Guano-Superphosphat, oder der Zusatz „Guano" müßte ganz wegfallen, indem sie einfach als Superphosphat (oder wenn sie Stickstoff enthalten, als Stickstoff-, Ammoniak- oder Salpeter-Superphosphat) bezeichnet werden. Denn die stickstofffreien Guano-Phosphate stehen den Mineral-Phosphaten näher als den stickstoffhaltigen Guanos; es ist daher nicht zulässig, ihnen einfach den Namen Guano-Superphosphat, Ammoniak-Guano usw. beizulegen, weil darnach angenommen werden kann, daß sie aus den seit langem in besserem Rufe stehenden stickstoffhaltigen Guanosorten gewonnen sind.

b) Die einzelnen Knochenmehlsorten des Handels sollten als Normal-Knochenmehle oder No. 0, als einfache „Knochenmehle" und als „entleimte Knochenmehle" nach S. 168 u. f. unterschieden werden.

c) Unter der Bezeichnung „Thomasschlackenmehl" oder Thomasphosphatmehl oder Thomasmehl sind nur diejenigen Dünger zuzulassen, welche aus wirklicher Thomasschlacke gewonnen sind. Alle anderen Phosphatmehle, welche durch Zerkleinern von Mineral-Phosphaten oder aus sonstigen phosphorsäurehaltigen Schlacken gewonnen sind, sollten durch einen Zusatz, z. B. Mineralphosphatmehl, „Koprolithenmehl" usw. unterschieden werden.

d) Mit der Bezeichnung Knochenmehl-Superphosphat, Ammoniak- oder Salpeter-Superphosphate usw. sind nur solche Superphosphate zuzulassen, welche den Stickstoff

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1901, **56**, 30.

[2]) Ebenda 1893, **43**, 352.

wirklich und ganz in Form von Knochenmehl, bezw. Ammoniak, bezw. Salpeter usw. enthalten.

2. An den Säcken bezw. Behältern sollen deutlich sichtbar die Bezeichnungen der Düngemittel, welche ihrer Natur nach den vorstehenden Normen entsprechen, zu lesen sein.

Dabei empfiehlt es sich, nur runde Sackgewichte von 50, 75 oder 100 kg zuzulassen.

3. An den Säcken sollen Garantiezettel angebracht sein, welche genau den Gehalt an den wertbestimmenden Bestandteilen angeben, nämlich:

a) Bei Superphosphaten den Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure; falls die sog. zurückgegangene oder zitratlösliche Phosphorsäure und ferner auch die unlösliche Phosphorsäure berücksichtigt werden sollen, ist auch deren Gehalt anzugeben. Eine Angabe, aus welchem Rohstoffe das Superphosphat hergestellt ist, ist nicht erforderlich.

b) Bei Präzipitaten den Gehalt an zitratlöslicher und Gesamt-Phosphorsäure.

c) Bei Thomasphosphatmehl den Gehalt an Gesamt-Phosphorsäure und Feinmehl oder an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure.

d) Bei den Knochenmehlen, bei Fleischdüngermehl bezw. Fleischknochenmehl, sog. Fischguano, den Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure.

e) Bei rohem bezw. gemahlenem Peruguano, Saldanha-Bay-, Ichaboe-Guano usw., bei Poudrette und Fäkalguano den Gehalt an Stickstoff, Gesamt-Phosphorsäure und auch den Gehalt an Kali und wasserlöslicher Phosphorsäure, falls die Wertberechnung der beiden letzten Bestandteile verlangt wird.

f) Bei aufgeschlossenem Peruguano, bei stickstoffhaltigen Superphosphaten den Gehalt an Stickstoff und wasserlöslicher Phosphorsäure, wie auch an Kali, falls letzteres zu berücksichtigen ist.

Bei Ammoniak-Superphosphaten den Gehalt an Ammoniak-Stickstoff, bei Salpeter-Superphosphaten denjenigen an Salpeter-Stickstoff, bei Gemischen beider den Gehalt an Ammoniak- und Salpeter-Stickstoff sowie in allen Fällen den Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure.

g) Chilisalpeter und Ammoniaksalz (schwefelsaures Ammoniak) unterliegen, wenn sie in Original-Verpackung geliefert werden, nicht diesen Bestimmungen; dagegen muß auch bei ihnen, wenn sie in irgend einer Weise zubereitet werden, neben der Bezeichnung auch der Gehalt an Stickstoff an den Säcken bezw. Behältern angegeben werden.

h) Bei Blutmehl, Hornmehl, Ledermehl, Wollstaub und anderen stickstoffhaltigen Düngern ist, wenn sie für den landwirtschaftlichen Verbrauch bestimmt sind, der Gehalt an Stickstoff anzugeben.

i) Bei kalihaltigen Düngemitteln ist der Gehalt an Kali (nicht an schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium) anzugeben.

k) Bei Superphosphatgips, Phosphatgips ist der Gehalt an löslicher bezw. unlöslicher Phosphorsäure und Gips anzugeben.

4. Ein der Garantie gegenüber nachgewiesener Mindergehalt an wertbestimmenden Bestandteilen ist nach dem berechneten Werte zu vergüten. Ein etwaiger Überschuß des einen wertbestimmenden Bestandteiles darf zugunsten eines gleichzeitig vorkommenden Mindergehaltes an einem anderen gerechnet werden, und zwar soll ein Überschuß von wasserlöslicher Phosphorsäure bis zu 0,5 vom Hundert und von Stickstoff bis zu 0,25 vom Hundert dem Werte nach in dieser Weise in Rechnung gestellt werden.

In allen Düngemitteln ist eine Abweichung von dem gewährleisteten Gehalte (Latitüde) bei wasserlöslicher und unlöslicher Phosphorsäure, sowie bei Kali bis zu 0,5 vom Hundert, bei Stickstoff bis zu 0,25 vom Hundert gestattet, ohne daß der Abnehmer hierfür eine Entschädigung beanspruchen kann. Übersteigt der Mindergehalt diese Zahlen, so ist in allen Fällen der volle Fehlbetrag zu vergüten.

Die Gehaltsschwankung (Latitüde) darf nur beansprucht werden, wenn sie im Kaufvertrage ausdrücklich ausbedungen wurde. Dieselbe fällt aus, sobald eine Ausgleichung (Kompensation) in Anspruch genommen wird.

Bei Verkauf nach Prozenten sind Kompensation und Latitüde nicht gestattet. (Nach dem vom Verband deutscher Versuchs-Stationen aufgestellten „Entwurf von Grundzügen für Dünger-Kontroll-Verträge". Landw. Versuchs-Stationen 1895, 45, 332.)

Asche von Pflanzen, tierischen Stoffen und Brennstoffen.

I. Pflanzenasche.

1. Vorbereitung. Als Vorbereitung der pflanzlichen Stoffe zur Veraschung muß man eine möglichst sorgfältige Reinigung vornehmen; man kann hierauf nicht genug Mühe und Umsicht verwenden, da eine Beimischung von tonigen und sandigen Stoffen die Untersuchung der Asche sehr erschwert und die Genauigkeit wesentlich beeinträchtigt. Wurzeln und Knollen sind durch vorsichtiges Reiben mit weichen Bürsten unter Wasser und wiederholtes Abspülen mit destilliertem Wasser von allen erdigen Beimengungen zu befreien und sodann mit einem weichen Leinwandtuche abzutrocknen. Von Blättern und Stengeln entfernt man den Staub usw., soweit ihre Beschaffenheit solches gestattet, durch Abwischen mit einem weichen Pinsel oder Tuche unter Anwendung eines möglichst gelinden Druckes. Samenkörner, namentlich die größeren Sorten, kann man mit destilliertem Wasser übergießen, darin einige Minuten lang aufrühren, dann aber sofort, bevor die Feuchtigkeit eindringt und ein Aufweichen der Samenkörner bewirkt wird, auf einem Siebe abtropfen lassen, auf Fließpapier legen und rasch wieder zwischen weichen Tüchern abtrocknen.

Grüne Blätter und Kräuter sowie ebenso in möglichst dünne Scheiben zerschnittene Rüben läßt man, an Fäden aufgehängt, im Trockenschranke bei 50—60° austrocknen. Kartoffeln müssen in Stückchen und Scheiben zerteilt und in großen Porzellanschalen auf dem Dampfbade oder im Trockenschranke bei 50—60° von ihrem Wassergehalt befreit werden; sie lassen sich hierauf, ebenso wie die getrockneten Rüben, leicht zu Pulver zerstoßen, welches jedoch nicht zu fein sein darf, damit es beim Veraschen sich hinreichend locker erhält und nicht fest zusammensetzt. Die getrockneten Blätter und Kräuter, sowie die Heu- und Stroharten werden zunächst mit der Schere, einer Häckselbank oder mittels eines sonst geeigneten Apparates in Stückchen zerschnitten und das Ganze gut durcheinander gemischt. Die lufttrocknen Samenkörner muß man im Mörser zu einem groben Pulver zerstoßen oder nur einfach quetschen, wodurch die Veraschung sehr erleichtert und ein Umherspringen beim Erhitzen vermieden wird.

2. Veraschen. a) Veraschen ohne Zusätze. Das Veraschen der in vorstehender Weise vorbereiteten Pflanzenstoffe wird mit 50—100 g Substanz am besten in einer geräumigen, mit Deckel versehenen Platinschale und zwar über der freien Flamme vorgenommen, indem man zunächst mehrere Stunden und länger nur eine ganz schwache Flamme einwirken läßt. Es findet hierbei eine sehr langsame Verkohlung statt, die Verbrennungsgase entwickeln sich ruhig und gleichförmig und

die Masse behält eine lockere Beschaffenheit. Sobald die Gasentwicklung großenteils aufhört, steigert man unter öfterem Durchrühren mit dem Platinspatel die Hitze allmählich, jedoch keineswegs bis zum Glühen, und bewirkt dadurch in der Regel, daß die Kohle in der lockeren Masse vollständig verbrennt, wenigstens, wenn man es mit Aschenarten zu tun hat, welche, wie die der meisten Futterkräuter, Holzarten und Rübenarten, reich sind an kohlensauren Salzen und wenn die Hitze sorgfältig geregelt worden ist, so daß ein Schmelzen der Asche in keiner Weise stattfindet. Falls jedoch eine vollständige Verbrennung der kohligen Teilchen bei derartigen Pflanzen langsam und schwierig erfolgt, so erreicht man sie fast ohne Ausnahme, wenn man die kohlige Masse in der Platinschale mit einem Pistill zerdrückt, letzteres mit Wasser abspült, die mit Wasser angefeuchtete kohlige Masse im Wasserbade eintrocknet und weiter glüht. Oder man zieht die kohlige Masse besonders bei solchen Pflanzenaschen, welche, wie die phosphorsäure- und kieselsäurereichen, entweder leicht zusammensintern oder schwer verbrennen, mit Wasser aus, verbrennt den auf einem tunlichst aschenfreien Filter verbliebenen kohligen Rückstand weiter, vereinigt die so weißgebrannte Asche mit der wässerigen Lösung, verdampft das Ganze zur Trockne, glüht schwach und wägt.

Vielfach sind auch die Muffelöfen (aus Ton, Eisenblech, Platinblech) zur Veraschung in Gebrauch, die den Vorteil haben, daß man gleichzeitig mehrere Veraschungen vornehmen und durch die stärkere Luftzufuhr ein schnelleres Weißbrennen erzielen kann. Hierdurch sind dann aber auch leicht Verluste sowohl an Substanz wie durch Verflüchtigung, besonders von Chloriden, bedingt, zumal wenn gleichzeitig hoch erhitzt wird; in letzterem Falle tritt dann auch leicht ein Zusammenschmelzen der Asche ein.

Am einfachsten lassen sich die kohligen Aschenrückstände weiß brennen und von Kohlenresten durch Anwendung eines schwachen Stromes von Sauerstoffgas befreien. Man bereitet das Sauerstoffgas sehr rasch und einfach aus Wasserstoffsuperoxyd[1]) unter Zusatz von etwas Ammoniak und allmählichem Zufluß von Kaliumpermanganat-Lösung. Das Sauerstoffgas wird aus einem kleinen Gasometer mittels eines Gummischlauches und einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre in sehr schwachem Strom auf die schwach geglühte kohlehaltige Masse geleitet, indem man die Glasröhrchenspitze in der Schale herumführt. Auf diese Weise verbrennt die Kohle sehr ruhig, ohne daß viel Sauerstoff verbraucht wird. H. Wislicenus[2]) durchfeuchtet nach möglichst weitgehender Verbrennung der Kohle die zurückbleibende Substanz mit geringen Mengen einer 3 %-igen Wasserstoffsuperoxydlösung, läßt damit ein wenig quellen, gibt von neuem Wasserstoffsuperoxydlösung zu und trocknet langsam auf dem Sandbade ein; die getrocknete Masse wird vorsichtig weiter erhitzt. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, bis sich keine Reste von Kohle mehr finden.

Mitunter wird auch zum Weißbrennen der Asche bei gelinder Hitze Ammoniumnitrat in kleinen Mengen zugesetzt, indes findet hierbei leicht ein Verstäuben der Asche aus der Schale statt. Auch die vorgeschlagenen Sauerstoffüberträger: Eisenoxyd, Wismutnitrat, Calciumplumbat empfehlen sich nicht.

Um ein Verstäuben von Aschenbestandteilen bei der Veraschung zu verhindern, bezw. um die Verflüchtigung von Stoffen festzustellen, sind von H. Wislicenus,[2])

[1]) Aus 100 ccm des 30 volumprozentigen Wasserstoffsuperoxyds, etwa 30 ccm Kaliumpermanganat-Lösung (2,3 g in 1 l) und etwas Ammoniak gewinnt man etwa $3^1/_2$ l Sauerstoff.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1901, 40, 441.

v. Hlasiwetz,[1]) Reese,[2]) B. Tollens und Shuttleworth[3]) sowie von Tucker[4]) besondere Veraschungsvorrichtungen angegeben, von denen für Zwecke einer genauen Aschenuntersuchung die von H. Wislicenus hier beschrieben werden möge, weil sie nur eines Veraschungsdeckels benötigt und sonst in den gebräuchlichen Platinschalen oder Platintiegeln ausgeführt werden kann.

Der Deckel (Fig. 28) ist durch leichte Wölbung und zwei kreisförmige Rillen (a und b), welche noch weitere Zwecke erfüllen, versteift. Die äußere Rille (a) versteift den Rand und gibt das Lager für den Schalenrand. Die zweite (b), nach unten gewölbt, trägt einen Zylinder (c) mit horizontal umgelegtem Rand. Dieser Rand schließt nahezu an die Schalenwand an und bildet dadurch einen ringförmigen Raum (d), in welchem die zuströmende Luft verteilt und vorgewärmt wird. Die Luft ist gezwungen, von der Peripherie aus ruhig und gleichmäßig auf die zu veraschende Masse zu strömen; sie tritt nicht blasend aus einer zentralen Röhre ein, wie in den anderen Apparaten, und wirbelt deshalb die Asche nicht hinweg. Dem Ausgußschnabel der Schale entspricht eine Auswölbung im Deckel. Beide bilden eine Öffnung, durch welche der eingesaugten Luft Sauerstoff beigemengt werden kann.

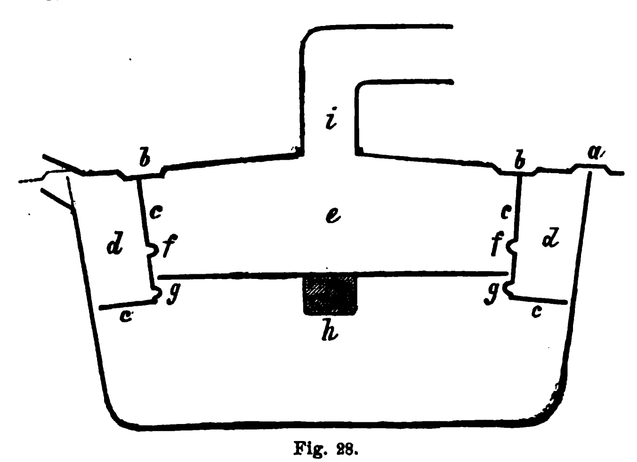


Fig. 28.

Der Zylinder c ist locker durch ein Blech abgeschlossen. Dieses kann (am Blechgriff h) leicht durch eine Drehung eingesetzt oder zur Reinigung herausgenommen werden. In dem dadurch gebildeten Raume setzen sich mitgerissene Aschenteilchen wieder ab. Die durchstreichenden Verbrennungsgase entweichen durch das Röhrchen i, in welches ein Saugrohr aus dem temperaturwechselfesten Jenaer Glas dicht passend eingeschoben wird. Das eingeschobene Ende ist ganz leicht konisch ausgezogen, um gut eingepreßt werden zu können. Dieses Glasrohr trägt einen kleinen Kühler k (Fig. 29 S. 197) und stellt die Verbindung mit dem Waschgefäß w und durch dieses mit dem Saugapparat her. Als Waschgefäß ist das Absorptionsgefäß w für schnell ziehende Gasströme als besonders geeignet zu empfehlen. Es findet darin eine vorzügliche Zerlegung des Gasstromes statt und die zerstäubten Flüssigkeitsteilchen werden vollständig zurückgehalten. Man beschickt es (zu $^1/_3$) mit etwas Kalkmilch oder anderen basischen bezw. Karbonatlösungen. Dieses Gefäß wird in ein Gestell eingespannt, während man den Kühler beweglich läßt, um, an diesem anfassend, den Deckel von Zeit zu Zeit zum Beobachten und Umrühren der Asche von der Schale abzuheben. Zum Wenden der Asche kann man durch den Schnabel der Schale einen nach der Schalenwand gebogenen Platindraht einlegen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 97, 244.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1888, 27, 133.
[3]) Journ. f. Landwirtschaft 1899, 47, 199.
[4]) Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft 1899, 32, 2583.

Bei der Anwendung des Apparates verfährt man am besten so, daß man die Schale ohne und mit Deckel wägt, in der Schale die Trockenbestimmung mit etwa 20—30 g Substanz vornimmt, die Trockensubstanz dann mit einem gleichteiligen Gemisch der Shuttleworthschen Calciumazetatlösung und reinster Kalkmilch (aus geglühtem Calciumoxalat) gut durchtränkt und auf einem sauberen, mäßig heißen Sandbade oder Wasserbade eintrocknet. Dann verkohlt man die Substanz zunächst noch in offener Schale mit fächelnder Flamme nicht zu schnell.

Die Schale mit verkohlter Substanz wird nun in eine Asbestplatte mit Ausschnitt eingehängt und mit dem an Kühler und Waschgefäß montierten Veraschungsdeckel versehen. Der Deckel soll leicht abhebbar sein. Das Waschgefäß ist zu $^1/_3$ mit Kalkmilch, Kalkwasser usw. beschickt, die Saugpumpe in mäßig schnellen Gang gesetzt.

Unter öfterem Lüften des Deckels, Beobachten und Umwenden der Substanz wird bei höchstens dunkler Rotglut möglichst weit verascht. Ganz zum Schluß wird einige Minuten lang — event. mehrmals — rein gewaschener Sauerstoff der eingesaugten Luft beigemengt. Wird die Asche auf diese Weise nicht absolut kohlefrei, so gibt man etwas reines Ammoniumnitrat zu oder wendet die oben beschriebene Oxydation mit dünnem Wasser-

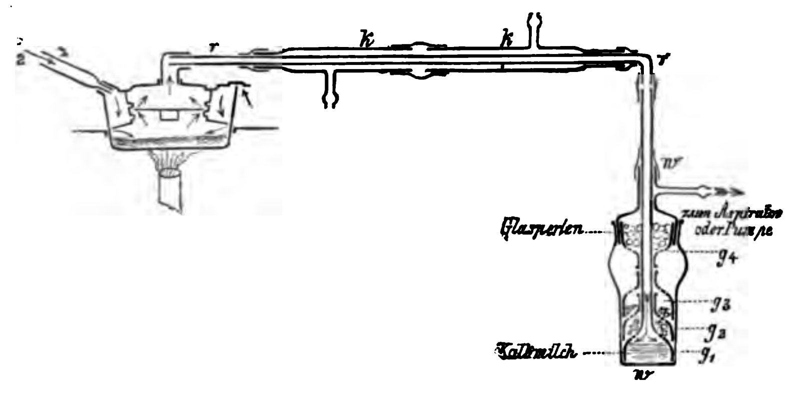


Fig. 29.

stoffsuperoxyd, vielleicht wiederholt, an. Das Verglimmen der jedesmal eingetrockneten Masse läßt man wieder im geschlossenen Apparat vor sich gehen. Nunmehr gibt man den Inhalt des Waschgefäßes in die Schale, löst den Deckel vom Kühler, legt ihn umgedreht auf die Schale und spült ihn mit wenig warmem Wasser durch. Dabei kommt dieser Behandlung seine trichterförmige Form zu statten. Der äußere Rand ist natürlich rein geblieben. Damit ist jeder Verlust vermieden. Zur Kontrolle wägt man den gereinigten und getrockneten Deckel nach. Wenn die Veraschung in einem Platintiegel vorgenommen werden soll, erhält der Deckel selbstverständlich eine etwas andere Form. Im übrigen ist das Verfahren dasselbe.

b) Veraschen unter Zusätzen. α) Als Zusätze sind am weitesten verbreitet Natriumkarbonat und Barythydrat. Beim Einäschern der Pflanzenstoffe für sich allein verflüchtigt sich leicht ein Teil des Chlors wie Schwefels, auch der etwa in organischer Verbindung vorhandene Phosphor kann sich der Oxydation zu Phosphorsäure entziehen. Um daher für diese drei Bestandteile tunlichst genaue Ergebnisse zu erhalten, durchfeuchtet man die Pflanzenstoffe (20—50 g) in einer geräumigen Platinschale mit einer Lösung von chemisch reinem, d. h. chlor-, schwefelsäure- und phosphorsäurefreiem Natriumkarbonat (etwa 50 g wasserfreies Natriumkarbonat im Liter enthaltend)[1]) unter Zusatz von etwas ebenso reiner

[1]) Councler setzt auf 1 g zu veraschender Stoffe 100 ccm einer 10%-igen Sodalösung zu.

Natronlauge, trocknet vollständig im Wasserbade ein und verkohlt über einer Spiritusflamme. Letztere empfiehlt sich — besonders bei quantitativen Bestimmungen des Schwefels bezw. der Schwefelsäure in den durch Hütten- oder Steinkohlenrauch beschädigten Pflanzenbestandteilen — aus dem Grunde, weil das Leuchtgas durchweg Schwefelverbindungen enthält, welche sich in der Flamme zu Schwefelsäure oxydieren und den Gehalt der Einäscherungsmasse an dieser vermehren können. Nachdem die Masse verkohlt ist, zerdrückt man sie in der Platinschale mit dem Pistill, durchfeuchtet sie unter Abspülen des letzteren mit Wasser, trocknet auf dem Wasserbade ein und verbrennt weiter unter Anwendung des unter 2. a erwähnten schwachen Sauerstoffstromes.

β) Ätzbaryt. Vielfach ist und wird auch noch jetzt zur vollständigen Verkohlung der Pflanzenstoffe besonders in den kieselsäure- und phosphorsäurereichen Pflanzenaschen eine wässerige Lösung von Ätzbaryt angewendet, womit die Masse durchfeuchtet wird. Der auf diese Weise in die Asche übergehende Ätzbaryt bezw. das sich bildende Baryumsulfat erschwert aber die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandteile sehr, ohne daß diese Art Einäscherung genauere Ergebnisse liefert, als das unter 2. b α beschriebene Verfahren. Statt Ätzbaryt ist auch Baryumsuperoxyd oder Baryumnitrat vorgeschlagen.

γ) Shuttleworth empfiehlt besonders für Stroharten und Blätter den Zusatz von essigsaurem Calcium (0,2 g CaO auf 5—6 g Substanz), H. Wislicenus ein Gemisch von letzterem und reiner Kalkmilch (aus geglühtem Calciumoxalat).

δ) Zucker, Melasse und sonstige Erzeugnisse dieser Art werden unter Zusatz von Schwefelsäure verascht und von der Sulfat-Asche $^1/_{10}$ des Gewichtes abgezogen, um sie auf Karbonat-Asche umzurechnen.

Beim Veraschen von Glyzerin mit Schwefelsäure multipliziert man die Asche mit dem Faktor 0,8.

Die unter Zusatz von Schwefelsäure dargestellten Aschen können jedoch nicht zur Bestimmung des Chlors und wahrscheinlich auch nicht zu der der Phosphorsäure dienen.

ε) Zur Ermittelung des Gesamt-Schwefels sind verschiedene Vorschläge gemacht:

1. Nach einem Vorschlage werden in einer Platinschale vorerst etwa 6 g chemisch reines Kalihydrat und 3 g reiner Salpeter bei möglichst gelinder Hitze mit einer Spiritusflamme zusammengeschmolzen und in die Schmelze ganz allmählich kleine Mengen der gepulverten Pflanzenmasse bis zu 4 g eingetragen. Nachdem die ganze Masse mit dem Ätzkali zusammengeschmolzen ist, wird noch etwas stärker bis zum Weißbrennen erhitzt, erkalten gelassen, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure abzuscheiden, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Auch empfiehlt sich das Einäschern in der Kalihydrat-Salpeterschmelze, wenn in den betreffenden Pflanzen oder Pflanzenteilen Metalle bestimmt werden sollen, welche, wie Zink, Blei und Arsen, durch einfaches Einäschern eine Verflüchtigung erfahren können.

2. Der Vorschlag von Th. Osborne[1]) gilt vorwiegend für die Bestimmung des Schwefels in Proteinstoffen.

Ungefähr 10 g Natriumsuperoxyd werden in einem Nickeltiegel in Hydrat verwandelt, indem man etwas Wasser zusetzt und so lange über einer Alkohollampe erhitzt, bis der

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1902, **41**, 25.

Wasserüberschuß ausgetrieben ist. Nun rührt man 1—2 g des Proteins in das etwas abgekühlte Hydrat ein und oxydiert, indem man die Temperatur steigert und kleine Mengen Natriumsuperoxyd zusetzt, bis die Oxydation vollendet ist. Die geschmolzene Masse wird dann in 400 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, so lange erhitzt, bis der Überschuß des Peroxyds zerstört und das Chlor ausgetrieben ist, durch reines Papier filtriert, mit Ammoniak neutral gemacht und ein Überschuß von 4 ccm konzentrierter Salzsäure zugesetzt. Aus der siedenden Lösung wird die Schwefelsäure dadurch gefällt, daß man allmählich verdünnte Chlorbaryumlösung zusetzt. Nachdem die Probe über Nacht auf einem Dampfbade gestanden hat, wird das Baryumsulfat abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen.

Für die Bestimmung des lose gebundenen Schwefels in Proteinstoffen erhitzt man nach Schulz entweder 1 g Protein mit 50 ccm einer 30 %-igen Sodalösung und etwas essigsaurem Blei mehrere Stunden am Rückflußkühler oder man mischt 5 g Protein mit 50 ccm einer 50 %-igen Sodalösung und etwas essigsaurem Blei in einem Nickeltiegel und erhitzt die Mischung 7 Stunden lang in einem Autoklaven bei 135—165°, löst die Masse dann in beiden Fällen in Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure, filtriert das gebildete Bleisulfid ab, wäscht mit Wasser aus, schmilzt es nach dem Trocknen mit Soda und Natriumperoxyd und bestimmt die Schwefelsäure wie üblich.

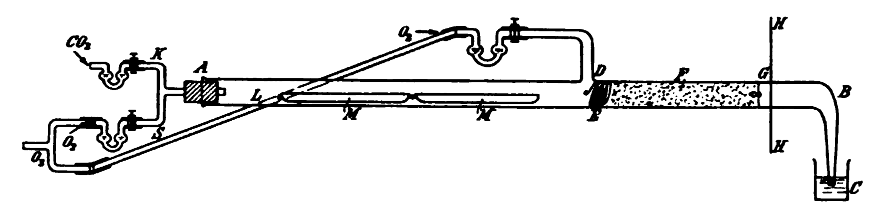


Fig. 30.

3. Nach Tollens und Barlow[1]) liefern alle vorstehend beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Gesamt-Schwefels mehr oder weniger zu niedrige Ergebnisse; sie haben daher folgendes Verfahren ausgearbeitet, welches in allen Fällen richtige Ergebnisse liefert.

Ein Rohr aus böhmischem, schwer schmelzendem Glase von gegen 70 cm Länge (Fig. 30) und 1,5 cm Durchmesser ist an einem Ende (B) ausgezogen und nach unten gebogen. Ungefähr 30 cm von diesem Ende ist eine böhmische Röhre (D) von 6—7 mm Durchmesser seitlich angeschmolzen; der Teil der weiteren Röhre zwischen dem angeschmolzenen und dem ausgezogenen Ende (D F G) enthält das kohlensaure Natrium oder den Soda-Quarz[2]) (10—15 cm), der Teil zwischen der seitlichen Röhre und dem nicht ausgezogenen Ende dient zur Aufnahme des oder der Porzellanschiffchen (M) mit der zu verbrennenden Substanz.

Durch den dieses Ende des Rohres schließenden Kork (A) und über die zu verbrennende Substanz kann man nach Belieben Kohlensäure oder Sauerstoff leiten; in das enge, an die Mitte des Hauptrohres gelötete Rohr wird ebenfalls Sauerstoff geleitet; passende Verzweigungsröhren (K S O_2) samt Schraubenquetschhähnen erlauben, den Sauerstoff nach Belieben dorthin zu leiten, wo man ihn gebraucht. Eingeschaltete kleine Kugelröhren mit

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1903, 51, 289.

[2]) Reiner Bergkristall wird in Stückchen von 1—2 mm zerstoßen und für die zur Beschickung der 10—15 cm-Schicht in der Röhre nötige Menge mit 3—4 g Natriumkarbonat und etwas Wasser in einer Schale gemischt und das Gemenge unter Umrühren über einer Spiritusflamme eingetrocknet.

etwas Wasser zeigen die Schnelligkeit der Gasströme an. Der Soda-Quarz wird an einer Seite durch ein rundes Platinsiebchen (oder auch etwas vorher ausgeglühten Asbest) an der anderen, den Dämpfen zugewendeten Seite durch einen längeren, spiralig gebogenen Platindraht zusammengehalten.

Sobald das Rohr mit Soda-Quarz beschickt ist, legt man es in den Verbrennungsofen, schiebt das oder die Schiffchen mit der gewogenen Substanz ein und verschließt mit dem Kork, durch welchen die Zuleitungsröhre für Kohlensäure und Sauerstoff geht. Nun wird, während ein langsamer Strom Kohlensäure (ohne Sauerstoff) in das Rohr eintritt, der Soda-Quarz an der Seite, welche der Substanz zugewendet ist, zu sehr gelindem Glühen erhitzt, die anderen Teile noch weniger; dann beginnt man mit dem Erhitzen der Substanz. Sobald das Erscheinen von Dämpfen beginnt, öffnet man den Quetschhahn, welcher den Eintritt von Sauerstoff in das seitliche Rohr erlaubt; man sieht, daß die Dämpfe augenblicklich verschwinden, sobald sie in den heißen Teil der Röhre und in Berührung mit dem Sauerstoff und der Platinspirale kommen. Bald sieht man eine Flamme erscheinen; diese bleibt, falls genügend Sauerstoff eintritt, an der Seite der Substanz, und keine Spur von teerigen oder kohligen Teilchen tritt auf, oder diese werden, falls bei ungenügender Sauerstoffzufuhr einmal Dämpfe und Bräunung auftreten oder gar das Rohr oder der Soda-Quarz sich schwarz färben sollten, sobald man den Sauerstoff-Quetschhahn etwas mehr öffnet, sofort vernichtet und alles wird wieder weiß.

Ist bei allmählich verstärkter Flamme die Substanz ganz verkohlt, so daß keine Dämpfe mehr erscheinen, so öffnet man langsam den Hahn, welcher den Sauerstoff über die Substanz selbst leitet, worauf man letztere erglühen sieht, die Kohle schnell verbrennt und die Asche im Schiffchen hinterbleibt.

Nach beendeter Verbrennung wird das Schiffchen mit der darin befindlichen Asche herausgezogen und dann der Soda-Quarz samt den Platin-Drähten und -Siebchen (oder dem Asbest) in eine Porzellanschale gebracht. Das Rohr wird gut ausgespült, das Waschwasser zu dem Soda-Quarz gebracht; letzterer wird unter einer aufgelegten Uhrschale mit Wasser und verdünnter Salzsäure übergossen, die Flüssigkeit nebst unlöslichem Rückstande erst auf einer Spiritusflamme eingedampft, dann im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen, im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag von Baryumsulfat nach ε S. 204 weiter behandelt.

3. Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Asche. **a) In der ohne jeglichen Zusatz dargestellten Asche.** Von den Pflanzenstoffen wird so viel verbrannt, daß man etwa 4—6 g Asche erhält. Diese wird nach dem Weißbrennen und Wägen aufs innigste verrieben; von dem Gemisch dient:

α) Zur Bestimmung der **Kohlensäure** etwa 1 g. Sie kann wie bei Boden S. 15 aα am einfachsten aus dem Gewichtsverluste bestimmt werden. Am genauesten ist die Austreibung und quantitative Auffangung in konzentrierter Kalilauge (vergl. S. 15 aβ).

Wenn es auf eine ganz genaue Bestimmung des Chlors nicht ankommt und dasselbe in der ohne Zusatz von Natriumkarbonat und Natronlauge dargestellten Asche bestimmt werden soll, so kann man die Kohlensäure auch statt mit Salzsäure mit salzsäurefreier Salpetersäure austreiben[1]) und im Filtrat der salpetersauren Lösung nach Ermittelung der Kohlensäure das Chlor durch Fällung mit Silbernitrat oder maßanalytisch nach J. Volhard bestimmen.

β) **Sand, Kohle, Kieselsäure** und **Reinasche.** Weitere 3—4 g Asche befeuchtet man in einer Kochflasche mit konzentrierter Salpetersäure, übergießt mit starker Salzsäure und behandelt eine Zeit lang bei anfangender Kochhitze. Hierauf wird das Ganze in eine Porzellanschale gespült und bis zur Trockne, zu-

[1]) Die Lösung darf aber mit Salpersäure nicht eingedampft werden, weil dadurch Chlor ausgetrieben werden würde.

letzt im Wasserbade, unter Zerteilung aller Klümpchen verdampft; die trockne Masse läßt man längere Zeit im Trockenschranke stehen, bezw. erwärmt im Luftbade, feuchtet sodann mit konzentrierter Salzsäure an und zieht mit Wasser aus. Die ungelösten Stoffe (Kieselsäure, Sand und geringe Mengen Kohle) werden auf einem vorher bei 110—120° getrockneten und gewogenen Filter — zweckmäßig gehärtetem Filter — gesammelt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, mit dem Filter bei 110—120° getrocknet und gewogen. Nach dem Trocknen läßt sich der Inhalt des Filters ziemlich vollständig von dem letzteren ablösen; er wird in einer geräumigen Platinschale mehrmals mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium unter Zusatz von etwas Natronlauge ausgekocht, die Flüssigkeit durch dasselbe Filter filtriert, der Rückstand (Sand und Kohle) ausgewaschen, wieder bei 110° getrocknet und schließlich das Filter nebst der Kohle[1]) verbrannt, so daß die sandige Masse für sich allein zurückbleibt. Die Kieselsäure wird aus der alkalischen Lösung wieder abgeschieden, indem man mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erhitzt, den Rückstand mit etwas angesäuertem Wasser auskocht und dem Gewichte nach bestimmt.

Wenn man nur auf Kieselsäure + Sand einerseits und Kohle andererseits Rücksicht zu nehmen hat, kann man auch eben so zweckmäßig den Rückstand (Sand + Kieselsäure + Kohle) durch einen mit Asbest beschickten, getrockneten und gewogenen Goochschen Platintiegel filtrieren, nach dem Trocknen bei 110—120° wägen, glühen und wieder wägen; der Gewichtsverlust gibt die Menge Kohle an. Wollte man in solchem Falle auch Sand und Kieselsäure getrennt bestimmen, so müßte man den Rückstand im Tiegel wiederholt mit kochend heißer Lösung von Natriumkarbonat + Natronlauge auswaschen. Auf diese Weise läßt sich aber die Kieselsäure kaum quantitativ aus dem Rückstand entfernen, wie denn überhaupt die Trennung der amorphen Kieselsäure von der kristallinischen (Sand und Quarz) — sei es durch Natriumkarbonat + Natronlauge oder 10 %-ige Natronlauge allein — nicht leicht und nicht ganz genau ist.

Aus dem Grunde soll man, wie auch B. Tollens[2]) rät, die zu untersuchenden Stoffe vor ihrer Veraschung tunlichst von Sand und Erde befreien, um nicht letztere berücksichtigen zu müssen.

Bei zu starkem Glühen der ohne Zusätze eingeäscherten Stoffe kann sich leicht ein in Salzsäure unlösliches Silikat bilden. Dieses muß dann mit Schwefelsäure und Fluorammonium aufgeschlossen und der Rückstand von Sulfaten der salzsauren Lösung zugefügt werden.

Die Differenz zwischen Gesamtasche minus (Kohlensäure + Sand + Kohle) gibt die Menge „Reinasche".

Die von den unlöslichen Stoffen abfiltrierte Flüssigkeit wird auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 500 ccm gebracht; hiervon dienen aliquote Teile zu folgenden Bestimmungen:

γ) Zur Bestimmung von **Eisenoxyd, Kalk** und **Magnesia** usw. etwa 200 ccm. Die salzsaure Lösung wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert, dann mit Ammoniumazetat versetzt, gelinde erwärmt und das ausgeschiedene phosphorsaure Eisen ($FePO_4$) abfiltriert, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Hälfte der gewogenen Menge wird als „Eisenoxyd" berechnet (vergl. S. 160).

[1]) Die Menge der Kohle darf für 4—6 g Asche höchstens einige Zentigramm ausmachen; ist die Menge eine größere, so bleiben in der Kohle selbst nach längerem Auswaschen leicht Phosphorsäure und alkalische Salze zurück, infolgedessen die Bestimmung ungenau ausfallen kann.

[2]) Journ. f. Landwirtschaft 1902, **50**, 231.

Das Filtrat versetzt man event. unter Zusatz von etwas Essigsäure mit einer hinreichenden Menge von oxalsaurem Ammon, erhitzt bis zum anfangenden Kochen und bestimmt den Kalk nach S. 28 No. 3.

Das Filtrat vom oxalsauren Calcium wird bis auf etwa 150 ccm konzentriert, mit etwas phosphorsaurem Natrium — in den meisten Fällen genügt die bereits vorhandene Phosphorsäure — versetzt, mit Ammoniak übersättigt, etwa 12 Stunden stehen gelassen und die Magnesia in üblicher Weise als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

Enthält die Asche deutliche Mengen Mangan, ohne daß dieses vorher ausgefällt wurde, so setzt man nach Fällung mit Ammoniumoxalat[1]) 20 ccm Zitronensäurelösung (500 g im Liter) hinzu, neutralisiert mit Ammoniak, setzt event. unter beständigem Umrühren noch phosphorsaures Natrium hinzu und schließlich noch $^1/_8$ Volumen 10 $^0/_0$iges Ammoniak. Auf diese Weise geht kein Mangan in den Magnesium-Ammoniumphosphat-Niederschlag mit über. Richtiger aber ist die vorherige quantitative Fällung und Bestimmung des Mangans vor der Fällung des Kalkes nach S. 26, weil es sonst zu leicht die Bestimmung des Kalkes und der Magnesia fehlerhaft beeinflußt.

Soll neben dem Eisenoxyd auch Tonerde, welche mitunter, besonders in Aschen von Pilzen auftritt, bestimmt werden, so fällt man eine zweite Menge der Aschenlösung — womöglich 400 ccm — nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak oder Natriumkarbonat mit Ammonium- oder Natriumazetat, löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit chemisch reinem Zink usw. nach S. 19 und titriert das Eisen mit Kaliumpermanganat (vergl. S. 24 No. 2). Die Menge Tonerde ergibt sich aus der Differenz, indem man von der aus der gewogenen phosphorsauren Tonerde + Eisenoxyd berechneten Menge — der Hälfte des Niederschlages — die titrierte Menge Eisenoxyd abzieht (vergl. auch unter „Düngemittel" S. 160).

Das vorstehende Trennungsverfahren ist zwar für viele Fälle ausreichend und wird wegen seiner bequemen Durchführbarkeit gern angewendet; wenn es sich aber um ganz genaue Untersuchungen handelt, ist es nicht empfehlenswert; denn einerseits kann leicht Calciumphosphat mit in den Niederschlag von Eisen-Aluminiumphosphat, andererseits in den von oxalsaurem Calcium übergehen, letzteres auch Spuren von Magnesiumphosphat mit niederreißen, während oxalsaures Calcium als nicht ganz unlöslich in Essigsäure mit in den Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat übergehen kann. Für eine genaue Bestimmung dieser Bestandteile muß man daher die Niederschläge entweder wieder auflösen und durch neue Fällung reinigen oder man entfernt, wie Tollens (l. c.) empfiehlt und worauf Verf. schon früher[2]) aufmerksam gemacht hat, vorher die Phosphorsäure und bestimmt in der phosphorsäurefreien Lösung Mangan, Kalk und Magnesia.

Die Abscheidung der Phosphorsäure kann entweder durch chemisch reines Zinn in salpetersaurer Lösung der Asche oder ebenso angenehm und einfach durch Zusatz von Eisenchlorid-Lösung von bekanntem Gehalt zu der salzsauren Aschenlösung geschehen; in letzterem Falle setzt man so viel Eisenchlorid zu, als zur Bindung der Phosphorsäure (als $FePO_4$) erforderlich ist, macht mit Ammoniak alkalisch, darauf mit Essigsäure schwach sauer, fügt noch Ammonazetat zu, kocht, filtriert usw. Da der Niederschlag von Eisenphosphat auch Mangan mit niederreißt, so muß er zur quantitativen Bestimmung des letzteren nochmals gelöst und gefällt werden;

[1]) In diesem Falle ist auch der ausgefällte Kalk noch besonders auf Mangan zu prüfen.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1868, **10**, 396.

das Filtrat hiervon wird mit dem ersteren vereinigt, das Ganze eingeengt und in dieser Lösung Mangan, Kalk und Magnesia wie üblich bestimmt.

Für die Bestimmung des Eisenoxyds muß dann ein besonderer Teil der Aschenlösung, wie vorstehend angegeben ist, verwendet werden.

Bei Pflanzenbeschädigungen durch industrielle Abwässer oder Hüttenrauch — auch die Metallsulfate scheinen ebenso wie die Schwefelsäure und schweflige Säure durch die Blätter aufgenommen zu werden — wird vielfach zum Nachweise dieser Beschädigungen auch die Bestimmung von Blei, Kupfer oder Zink (mitunter auch von Arsen) notwendig. Zwar kommen Kupfer und Zink als natürliche Bestandteile in sehr geringer Menge ziemlich stark verbreitet in den verschiedensten Pflanzen vor, diese Menge ist aber bedeutend höher, wenn es sich um derartige Beschädigungen handelt.[1]) Um für solche Fälle in der Beurteilung sicher zu gehen, untersucht man als Gegenproben gesunde Pflanzen und Pflanzenteile derselben Art, welche in der Nähe unter denselben Boden- und klimatischen Verhältnissen, aber so gewachsen sind, daß sie dem vermuteten schädlichen Einfluß nicht ausgesetzt waren.

In diesem Falle wird aber zweckmäßig nicht die Asche zur Bestimmung verwendet, sondern die Pflanzenstoffe werden, wie A. Halenke u. a.[2]) vorgeschlagen haben, mit chemisch reiner Schwefelsäure und Kaliumsulfat (vergl. S. 138 b) aufgeschlossen. Man rechnet auf 1 g Substanz 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und verwendet 10—25 g Substanz. Die vollständige Zerstörung der organischen Substanz kann man gegen Ende durch Zusatz von etwas Kaliumsalpeter beschleunigen. Die überschüssige Schwefelsäure verraucht man zum größten Teil in einer Platinschale, verdünnt mit Wasser und scheidet Blei als Sulfat in bekannter Weise durch Zusatz von Alkohol aus oder man fällt Kupfer und Blei in der mäßig sauren (d. h. nach teilweisem Abstumpfen der Schwefelsäure mit Natriumkarbonat) verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff, trennt und bestimmt beide nach S. 42. Wenn erforderlich, prüft man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag auf Arsen und bestimmt dieses in bekannter Weise als „Schwefelarsen“ oder „arsensaures Ammon-Magnesium“ nach S. 178 b.

Wenn von schweren Metallen nur Zink zugegen ist, so fällt man, wie vorhin angegeben ist, Eisenoxyd + Tonerde als phosphorsaure Salze mit Ammonium- oder Natriumazetat, leitet in das essigsaure Filtrat Schwefelwasserstoff, sammelt das ausgeschiedene Schwefelzink, löst dieses in verdünnter Salzsäure, indem man den Schwefel mit etwas chlorsaurem Kalium oxydiert, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und filtriert den nötigenfalls entstehenden Niederschlag ab, macht die ammoniakalische Lösung essigsauer und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der so gesammelte und mit Schwefelwasserstoff ausgewaschene Niederschlag ist als reines Schwefelzink anzusehen; es wird entweder nach dem Glühen im Wasserstoffstrome als solches bestimmt oder in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Oxydation des Schwefels mit einigen Körnchen chlorsauren Kaliums gekocht, das Zink mit keinem zu großen Überschuß von Natriumkarbonat gefällt und wie üblich als Zinkoxyd gewogen.

δ) **Phosphorsäure.** 100 ccm oder 200 ccm der oben erwähnten Lösung von 500 ccm werden mit Ammoniak neutralisiert, mit Salpetersäure wieder angesäuert oder besser mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, mit dieser wieder aufgenommen und die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren bestimmt (S. 150).

---

[1]) Auch sind die betreffenden Böden, in welchen die Pflanzen bezw. Bäume gewachsen sind, auf diese Bestandteile zu untersuchen.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 128; 1900, 3, 94; 1903, 6, 643.

ε) **Schwefelsäure.** 100 ccm der Lösung werden zum Kochen erhitzt und darin die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Chlorbaryum gefällt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt; man läßt erkalten, filtriert, ohne den Niederschlag aufzurühren, kocht ihn einmal mit Salzsäure auf und bringt ihn dann aufs Filter usw. Für genaue Bestimmungen der Schwefelsäure verwendet man die unter Zusatz von Natriumkarbonat und etwas Natronlauge dargestellte Asche nach b unten oder verfährt noch sicherer nach dem Vorschlage von Tollens und Barlow (S. 199).

ζ) **Alkalien.** Kali und Natron werden in der (selbstredend ohne Zusatz von Natriumkarbonat) hergestellten Asche nach Abscheidung der Schwefelsäure nach S. 29 getrennt und bestimmt, jedoch muß vor dem Zusatz von Ammoniak und Ammoniumkarbonat noch mehr oder weniger Eisenchlorid zugesetzt werden, um auch alle Phosphorsäure zu entfernen. Oder man macht nach B. Tollens (l. c.) mit chemisch reinem (alkalifreiem) Barythydrat alkalisch, kocht auf, filtriert und beseitigt auf diese Weise Eisenoxyd, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure; das Filtrat wird durch Zusatz von festem Ammoniumkarbonat, Kochen und Filtrieren von Baryt und Kalk befreit, das Filtrat hiervon mit Salzsäure neutralisiert, in einer Platinschale eingedampft, nach dem Eintrocknen vorsichtig erhitzt, bis keine Salmiakdämpfe mehr fortgehen, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, durch ein kleines Filter in eine gewogene Platinschale filtriert, hierin eingedampft, schwach geglüht, gewogen und in dem Rückstand von Chlorkalium + Chlornatrium das Chlorkalium wie üblich bestimmt (vergl. S. 29 u. 30).

b) Bestimmung der Säuren der unter Zusätzen dargestellten Asche. α) In der durch Veraschen mit Natriumkarbonat nach 2. b S. 197 dargestellten Asche. Man löst die Asche unter Bedecken der Platinschale — oder wenn man die Asche mit Wasser in eine größere Porzellanschale gespült hat — unter Bedecken dieser mit einem Uhrglase in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, läßt einige Stunden in gelinder Wärme stehen, filtriert auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 ccm) und fällt in der einen Hälfte das Chlor mit Silberlösung, in der anderen Hälfte erst die Schwefelsäure mit Baryumnitrat und im Filtrat davon die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren (S. 150), oder man fällt in der einen Hälfte erst die Schwefelsäure mit chlorfreier Baryumnitratlösung und im Filtrat das Chlor mit Silberlösung, in der anderen Hälfte die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren.

Über die Untersuchung von Aschen bei Pflanzenbeschädigungen durch saure Gase (Rauch- oder Fabrikgase) vergl. weiter unter Abschnitt „Beschädigung der Pflanzen durch Rauch und Staub".

β) Untersuchung der unter Zusatz von Barythydrat dargestellten Asche. Hat man die Asche unter Zusatz von Baryt dargestellt, wie es bei den an Kieselsäure oder an phosphorsauren Alkalien reichen Aschen zu geschehen pflegt, so behandelt man sie wie oben (S. 200 unter 3. a β) mit konzentrierter Salpeter-Salzsäure und dampft die Lösung bis zur Trockne ein. Die nach dem Eintrocknen unlöslichen Stoffe (Kieselsäure, Sand, schwefelsaures Baryum und Kohle) werden mehrmals mit chemisch reinem kohlensauren Natrium unter Zusatz von etwas Ätznatron ausgekocht, die zurückbleibende Masse auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und ausgewaschen, hierauf mit verdünnter heißer Salzsäure ausgezogen, wieder ausgewaschen (die salzsaure Flüssigkeit ist in einem besonderen Gläschen aufzufangen), bei 110° getrocknet, gewogen und nach dem Verbrennen der Kohle abermals gewogen. Die Kieselsäure findet man nach Abscheidung aus der alkalischen Flüssigkeit durch direkte Wägung, sowie die Schwefelsäure in dem Filtrat von der Kieselsäure durch Ausfällen mittels Chlorbaryums.

Die von den unlöslichen Stoffen (Kieselsäure, schwefelsaures Baryum usw.) abfiltrierte Flüssigkeit wird wie unter 3. a β und 3. a γ untersucht. Bei dem Teil des Filtrats, in welchem Kalk und Magnesia bestimmt werden sollen, wird erst der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 300), wobei ein Überschuß zu vermeiden ist, ausgefällt, das Filtrat tunlichst mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumazetat versetzt und wie unter 3. a γ weiter behandelt.

γ) Untersuchung der unter Zusatz von Kalk bezw. Calciumazetat hergestellten Asche. Bei der unter Zusatz von Calciumazetat hergestellten Asche empfehlen Shuttleworth und Tollens[1]) den zugesetzten Kalk einerseits von der erhaltenen Gesamtasche, andererseits von dem gefundenen Gesamtkalkgehalt abzuziehen, um so den Gehalt der Substanz an Reinasche wie Kalk zu finden. Hierbei müssen dann aber genaue Mengen Kalk zugesetzt und darauf geachtet werden, daß keinerlei Verluste daran beim Einäschern statthaben.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, für genaue Untersuchungen die unter Zusätzen hergestellten Aschen nur für die Bestimmung der Säuren (Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor) zu verwenden, dieselben Säuren auch in der ohne Zusätze hergestellten Asche zu bestimmen und die in ersterem Falle mehr gefundene Menge Säuren der ohne Zusätze hergestellten Asche zuzurechnen, um die Gesamtmenge der Reinasche zu erhalten.

δ) Bestimmung der fertig gebildeten Schwefelsäure. Die meisten Kulturpflanzen enthalten nur wenig fertig gebildete Schwefelsäure; einige jedoch, wie namentlich die Kruziferen, bilden eine Ausnahme. Wenn man die Menge dieser Schwefelsäure in der Pflanze und auch das Chlor, welches, wie bereits bemerkt, bei dem gewöhnlichen Verfahren des Einäscherns großenteils verloren geht, bestimmen will, so kann dieses annähernd in der Weise geschehen, daß man die getrockneten und fein zerteilten pflanzlichen Stoffe mit kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser möglichst vollständig auszieht. Eine etwa 50—60 cm lange und $1^1/_2$—2 cm im Durchmesser haltende Glasröhre wird an dem einen Ende ausgezogen oder auch mit einem Kork, in welchen ein mit Kautschukröhre und Quetschhahn versehenes Glasröhrchen eingefügt ist, verschlossen. In das Ende der Glasröhre schiebt man ein wenig Baumwolle, die vorher mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht worden ist, und bringt dann 8—10 g des fein zerteilten pflanzlichen Stoffes in den Apparat. Man füllt nun die Glasröhre, indem man den Quetschhahn geschlossen hält, mit dem salpetersäurehaltigen Wasser (gewöhnliche reine Salpetersäure und Wasser etwa wie 1 : 20) und läßt die Masse damit einige Stunden lang einweichen; hierauf öffnet man den Quetschhahn und läßt etwas von der Flüssigkeit ausfließen, so daß eine neue Menge der verdünnten Salpetersäure mit der Pflanzenmasse in Berührung kommt, während die Röhre aufs neue gefüllt wird. Diese Behandlung wird wiederholt, bis eine Probe der abfließenden Lösung entweder gar nicht oder doch nur ganz schwach mit Silberlösung opalisiert. Die Flüssigkeit wird alsdann zuerst mit salpetersaurem Baryum und darauf mit Silberlösung oder umgekehrt zuerst mit Silberlösung und dann, nach Abscheidung des überschüssigen Silbers, mit Baryumnitrat gefällt.

Jeder der beiden Niederschläge, besonders aber das Chlorsilber, wenn seine Menge einigermaßen bedeutend ist, muß von dem Filter sorgfältig getrennt und nach dem Trocknen mit reinem kohlensauren Natrium geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, die abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt und abermals mit der Silberlösung gefällt.

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1899, 47, 173.

4. Bei der **Berechnung und Zusammenstellung der Ergebnisse** einer ausführlichen Aschenuntersuchung hat man die prozentigen Verhältnisse der einzelnen Aschenbestandteile sowohl mit Einschluß der gefundenen Kohlensäure, Kohle und sandigen Masse in Prozenten der Rohasche, als auch nach Abzug dieser Bestandteile in Prozenten der Reinasche anzugeben.

II. Asche tierischer Stoffe.

Tierische Stoffe, namentlich solche, welche vor dem Verkohlen zuerst schmelzen, sind sehr schwierig zu veraschen, und es gelingt oft nur unter Anwendung besonderer Zusätze, die kohligen Teilchen aus der Asche völlig zu entfernen. Es muß jedoch stets der Versuch gemacht werden, das Einäschern womöglich ohne Zusätze zu bewirken, wenn dieses ohne wesentliche Verluste und Veränderungen der Aschenbestandteile geschehen kann. Die Stoffe werden zuerst immer in einer Platinschale verkohlt, wobei man die Hitze, um ein Schmelzen der Masse zu verhüten, nur langsam steigern darf. Wenn die Verkohlung so weit stattgefunden hat, daß beim Behandeln mit Wasser das letztere nicht mehr gefärbt wird, so zerstößt man die Kohle zu einem gröblichen (nicht feinen) Pulver, kocht und wäscht anhaltend mit Wasser aus. Der kohlige Rückstand wird hierauf getrocknet und in der Schale unter Anwendung eines schwachen Sauerstoffstromes, wie oben (S. 195) angegeben ist, bei anfangender Rotglühhitze vollends verbrannt. Unter Umständen muß man das Auslaugen mit Wasser und Erhitzen in der Muffel mehrmals wiederholen, bis die letzten Anteile der Kohle völlig verbrennen.

Zur genauen Bestimmung des Chlors, Schwefels und der Phosphorsäure verfährt man nach 2. b S. 197 u. ff.

Die Asche tierischer Stoffe enthält zuweilen auch nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen. Man zerstört dieselben am einfachsten, indem man die Asche mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählich zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten usw., um die cyansauren Salze in kohlensaure umzuwandeln.

Die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandteile geschieht genau wie unter 3. (S. 200 u. ff.) beschrieben ist.

III. Asche der Brennstoffe.

Die Asche der Brennstoffe wird, insofern sie nur als Düngemittel in Betracht kommt, ausschließlich auf die in konzentrierter kochender Salpeter-Salzsäure löslichen Bestandteile untersucht; der nach dem Eindampfen mit dieser verbleibende unlösliche Rückstand wird, nachdem er mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium mehrmals ausgekocht worden ist, um die Kieselsäure zu bestimmen, nicht weiter berücksichtigt, sondern nur als Ganzes gewogen und als „Unlösliche Substanz" in Rechnung gebracht.

1. Die Untersuchung der Holzasche wird fast genau in derselben Weise ausgeführt, wie eine an kohlensauren Salzen reiche reine Pflanzenasche. Man nimmt jedoch eine etwas größere Menge (5—10 g) in Arbeit, behandelt diese mit Königswasser, dampft bis zur Trockne ein, kocht den Rückstand, nachdem er mit konzentrierter Salzsäure angefeuchtet worden ist, mit Wasser aus, verdünnt die Lösung bis auf 1000 ccm und bestimmt in aliquoten Teilen der Lösung die einzelnen Bestandteile, wie unter 3. (S. 200 u. ff.) angegeben ist.

2. Die Torfasche und mehr noch die Braun- und Steinkohlenasche sind durchweg sehr arm an Phosphorsäure und Alkalien. Man muß daher für die

Untersuchung dieser Aschen eine größere Menge (10—20 g) verwenden und mit Salpeter-Salzsäure zur Trockne verdampfen. Die im unlöslichen Rückstande verbleibende „Kieselsäure“ wird durch Auskochen mit einer Lösung von Natriumkarbonat, Fällen mit Salzsäure usw. bestimmt, während die salzsaure, vom unlöslichen Rückstande abfiltrierte, auf 500 oder 1000 ccm gebrachte Lösung nach 3. (S. 200 u. ff.) untersucht wird.

Häufig enthält diese Art Asche nicht unbedeutende Mengen Schwefelverbindungen, welche bei der Anwendung der Aschen zur Düngung unter Umständen schädlich wirken können, wenn nicht gleichzeitig hinreichende Mengen von kohlensauren Alkalien oder kohlensaurem Kalk zugegen sind. Man bestimmt die Schwefelverbindungen am besten nach Tollens und Barlow S. 199 No. 3 oder durch Zusammenschmelzen der Asche (1 Teil) mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumkarbonat (6 Teile) und Salpeter (4 Teile), Lösen der Schmelze in salzsäurehaltigem Wasser und Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure wird die durch direktes Lösen der Asche in salzsäurehaltigem Wasser gelöste, fertig gebildete Schwefelsäure abgezogen und die Differenz als von Schwefelverbindungen herrührend angesehen.

Mitunter sind die Aschen sehr reich an Gips; da dieser sich nur schwer in Wasser löst (etwa 1 Teil in 800 Teilen Wasser), so muß man solche Aschen entweder sehr lange mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser auswaschen und das Filtrat auf 1000 ccm anstatt auf 500 ccm bringen, oder man kocht zur Bestimmung der Schwefelsäure etwa 1—2 g der fein gepulverten Asche 1 Stunde lang mit einer wässerigen Lösung von 6—8 g Natriumkarbonat und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure und im Rückstande den Kalk, wie bei Gips (S. 186) angegeben ist.

Futtermittel.

A. Allgemeine Untersuchungsverfahren.

I. Vorbereitung zur Untersuchung.

Die meisten Futtermittel befinden sich nicht in einem solchen Zustande, daß sie ohne weiteres zur Untersuchung verwendet werden können. Handelt es sich um feinpulverige lufttrockne Stoffe, so können dieselben in einer Reibschale häufig einfach zerrieben oder gemischt werden; grobkörnige spröde Stoffe müssen erst gemahlen werden und soll dabei nach den Vereinbarungen des Verbandes deutscher landw. Versuchs-Stationen ein solcher Zerkleinerungsgrad angestrebt werden, daß die gemahlene Masse durch ein Sieb von 1 mm geht. Dickflüssige, brei-, sirup- und pastenartige Massen müssen vorher entweder gehörig umgeschüttelt oder mit einem Spatel durcheinander gearbeitet werden.

Rauhfuttermittel, Wurzelgewächse bedürfen noch besonderer Vorbereitungen, die weiter unten mitgeteilt werden.

II. Bestimmung des Wassers bezw. der Trockensubstanz.

Futter- bezw. Nahrungsmittel, welche entweder pulverförmig sind oder sich ohne Vortrocknen mittels der Schrotmühle pulvern lassen (wie Körner, Ölkuchen usw.), werden in der Weise auf Gehalt an Wasser untersucht, daß etwa 5—10 g in Trockengläschen (von der Form der Erlenmeyerschen Kochkolben mit schrägen Seitenwänden, welche sich leicht reinigen lassen) bei 105—110° bis zur Beständigkeit des Gewichtes — wozu meistens 3—5 Stunden genügen — erwärmt werden.

Grünfuttermittel, Rüben, Kartoffeln usw. bedürfen einer Vortrocknung bei etwa 50—60° und eines Pulverns der so vorgetrockneten Masse; wie dieses vorzunehmen ist, wird unter B. „Besondere Vorschriften für Untersuchung der einzelnen Futtermittel“ beschrieben werden.

III. Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen.

1. Rohprotein. Zur Bestimmung des Rohproteins werden ungefähr 1—2 g Trockensubstanz entsprechende Mengen — über die Abwägung verschiedener wasserhaltigen Stoffe vergl. S. 136 u. f. — abgewogen und nach Kjeldahl[1]) (S. 138) verbrannt.

---

[1]) Bei Anwendung dieses Verfahrens ist darauf zu achten, daß die Substanz, besonders die mehlartigen Futtermittel, vor dem Erhitzen vollständig von der Schwefelsäure durchfeuchtet sind.

Den so gefundenen Stickstoff-Gehalt pflegt man unter der Annahme von 16 % Stickstoff in der stickstoffhaltigen Substanz mit 6,25 zu multiplizieren, um den Gehalt an „Rohprotein“ zu erhalten.

Diese Art Bestimmung und Berechnung des Rohproteins wird für gewöhnlich als ausreichend angesehen. Sie ist aber nichts weniger als genau. Denn die Multiplikation des gefundenen Stickstoffs mit 6,25 gibt nur einen annähernden Ausdruck für den Gehalt an wirklichen Proteinstoffen, einerseits, weil die Futter- und Nahrungsmittel neben den protein- oder eiweißartigen Verbindungen noch verschiedene andere Stickstoff-Verbindungen, wie Amide, Alkaloïde, Ammoniak, Salpetersäure usw. enthalten, welche nicht nur einen mehr oder weniger weit von 16 % abweichenden Stickstoff-Gehalt haben, sondern auch bezüglich ihrer Nährwirkung von den Proteinstoffen völlig verschieden sind, andererseits, weil die Proteinstoffe selbst in dem Gehalt an Stickstoff wie in ihrer Beschaffenheit voneinander abweichen.

Nur bei den tierischen Proteinstoffen liegt der Stickstoffgehalt um 16 % herum, bei den pflanzlichen Proteinstoffen, besonders in den Samen, ist derselbe nach den Untersuchungen von H. Ritthausen,[1] sowie nach denen von Weyl, Barbieri, E. Schulze, Meissl, Osborne, Chittenden u. a. weit höher und schwankt von 16,38 bis 18,73 %. H. Ritthausen schlägt daher vor, für die einzelnen Gruppen der Samen je nach ihrem abweichenden Stickstoff-Gehalt verschiedene Faktoren für die Protein-Berechnung zugrunde zu legen, und zwar für:

		Mittlerer N-Gehalt d. Proteinstoffe %	Protein-Faktor N×
I. Gruppe	Gerstenkörner, Gerstenmehl, Gerstentreber, Mais, Buchweizen, weisse Bohnen, Sojabohne, Raps- und Rübsen-Pressrückstand	16,66	6,00
II. Gruppe	Weizenkörner, Weizenfuttermehl, Weizenkleie, Roggenkörner, Roggenfuttermehl, Roggenkleie, Haferkörner, Hafermehl, Erbsen, Saubohnen, Wicken, Candlenuts-Kuchen	17,60	5,70
III. Gruppe	Pressrückstände von: Leinsamen, Hanfsamen, Erdnuss-, Baumwollsamen, süssen und bitteren Mandeln, Haselnüssen, Paranüssen, Rizinussamen, Aprikosenkernen, Walnüssen, Sesamsamen, Sonnenblumensamen, Kürbiskernen, Kokosnüssen, Lupinen	18,20	5,50

Diese Vorschläge Ritthausens verdienen alle Beachtung. Indes wird es nicht so leicht sein, über die richtigsten Faktoren zur Berechnung der Proteinstoffe schon jetzt zu einer allgemeinen Einigung zu gelangen, weil bis jetzt nur ein kleiner Teil der Futter- und Nahrungsmittel nach dieser Richtung untersucht ist und weil sich die Untersuchungen der genannten Futter- und Nahrungsmittel nur auf einen Teil ihrer Gesamtproteinstoffe, nicht auf alle erstrecken.

Jedenfalls gibt die Berechnung des Rohproteins durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffs mit 6,25 nur einen mangelhaften Ausdruck für den wirklichen Gehalt an Proteinstoffen. Aus dem Grunde ist eine weitere Trennung der Stickstoff-Verbindungen, soweit diese nach den Vorschlägen von E. Schulze, R. Sachsse, A. Stutzer u. a. zurzeit möglich ist, höchst wertvoll.

2. Reinprotein. a) Verfahren von A. Stutzer.[2]) Nach diesem Verfahren[3]) werden 1—2 g der zu untersuchenden, durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Substanz in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt bezw. bei stärkemehlhaltigen Stoffen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, dann mit 0,3

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1896, 47, 391.

[2]) Journ. f. Landwirtschaft 1881, 29, 473 und Repertorium f. anal. Chemie 1885, 162.

[3]) Ein etwaiger Gehalt an Pepton wird nach diesem Verfahren nicht mitbestimmt.

bis 0,4 g aufgeschlämmtem Kupferhydroxyd — über die Bereitung vergl. unter Lösungen No. 16 am Schluß — versetzt, nach dem Erkalten durch ein Filter von schwedischem Filtrierpapier filtriert, der auf dem Filter befindliche Rückstand mit Wasser ausgewaschen und samt Filter noch feucht nach dem Verfahren von Kjeldahl (S. 138) verbrannt.

Bei der Untersuchung von solchen Stoffen, welche wie Samen, Ölkuchen usw. reich an phosphorsauren Alkalien sind, bei welchen sich also phosphorsaures Kupfer und freies, Proteinstoffe lösendes Alkali bilden kann, werden dem Wasser vor dem Zusatz von Kupferhydroxyd einige ccm Alaunlösung zugefügt, wodurch gelöste Phosphate unter Bildung unlöslicher phosphorsaurer Tonerde zersetzt werden, sodann wird weiter wie sonst verfahren.

Enthalten die Pflanzenstoffe schwer lösliche Alkaloïde, so werden 1—2 g in einem Becherglase mit 100 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Essigsäure im Wasserbade zum Sieden erhitzt; nach dem Absetzen der Substanz wird die Flüssigkeit mit möglichster Vorsicht filtriert, so daß nichts oder nur ganz geringe Mengen von dem Ungelösten mit aufs Filter gelangen; dann wird das Filter, um gelöstes Fett zu entfernen, mit wenig erwärmtem Alkohol und Äther ausgewaschen, die im Becherglase befindliche Substanz mit 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt — bezw. bei stärkemehlhaltigen Stoffen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt —, hierauf wie oben mit 0,3—0,4 g Kupferhydroxyd versetzt, der Niederschlag nach dem Erkalten auf das bereits benutzte Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen usw.[1])

Der Stickstoff des Filters, welcher bei schwedischem Filtrierpapier für 5 cm Durchmesser 0,00004 g oder bei Filtrierpapier No. 589 von Schleicher und Schüll in Düren 0,00005—0,00010 g für 11—12 cm Durchmesser beträgt, kann vernachläßigt werden; ebenso ist ein Fehler dadurch, daß durch Einwirkung des Kupferoxyds aus dem bei der Verbrennung entstehenden Ammoniak freier Stickstoff gebildet werden könnte, nicht zu befürchten.

Viel einfacher und zweckmäßiger ist das Verfahren von F. Barnstein[2]) zur Bestimmung des Reinproteins mit Kupferhydroxyd: 1—2 g des Futtermittels werden mit 50 ccm destilliertem Wasser aufgekocht — bezw. bei stärkemehlhaltigen Stoffen 10 Minuten im Wasserbad erhitzt —, sodann mit 25 ccm einer Kupfersulfatlösung versetzt, welche in 1 l 60 g kristallisiertes Kupfersulfat enthält, darauf unter Umrühren 25 ccm einer Natronlauge von der Konzentration 12,5 : 1000 hinzugegeben. Nach dem Absetzen wird die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, der Niederschlag wiederholt mit Wasser dekantiert, schließlich auf das Filter gebracht und mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit gelbem Blutlaugensalz oder Chlorbaryum keine Reaktion mehr gibt. Der Stickstoffgehalt des Niederschlages wird sodann nach dem Kjeldahl-Verfahren bestimmt.

Beim Vermischen von je 25 ccm Kupfersulfat- und Ätznatronlösung von der oben angegebenen Konzentration entsteht ein grünlicher Niederschlag eines basischen Kupfersalzes mit einem Gehalt von etwa 0,38 $Cu(OH)_2$, welches letztere offenbar den wirksamen Bestandteil des Niederschlages bildet. Die überstehende Flüssigkeit zeigt noch eine deutliche Reaktion auf Kupfer.

---

[1]) B. Sjollema versetzt (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel, 1899, 2, 415) 1 g Substanz mit 50 ccm Wasser, kocht und fügt, um das spätere Filtrieren zu erleichtern, beim Beginn des Siedens allmählich und unter fortwährendem Umrühren 50 ccm 95 %-igen Spiritus hinzu, darauf noch 50 ccm Wasser, einige Tropfen einer kalt gesättigten Alaunlösung und alsdann die vorgeschriebene Menge der Kupferhydroxyd-Mischung.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1900, 54, 327,

Es sei gleich an dieser Stelle hervorgehoben, daß nach diesem Verfahren auch dann noch richtige Zahlen erhalten werden, wenn das Natron in so großer Menge hinzugefügt wird, daß das Kupfer nicht als basisches Salz, sondern vollständig als Oxydhydrat ausgefällt wird; selbstverständlich darf diese Menge aber nicht so groß sein, daß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit alkalisch reagiert.

b) Verfahren von H. Schjerning. H. Schjerning[1]) wendet gegen die Fällung mit Kupferhydroxyd ein, daß es die Peptone nicht vollständig, dagegen aber Amin-Amidverbindungen mit ausfällt. Nach seinen Versuchen können zur Fällung des Reinproteins an Stelle von Kupferhydroxyd ebensogut Zinnchlorür, Bleiazetat, Ferriazetat und Uranazetat angewendet werden. Neben Ammoniumazetat wurden 20 verschiedene Amide und organische Basen gegen diese Fällungsmittel geprüft und gefunden, daß Zinnchlorür nur Alloxan, Bleiazetat sowie Ferriazetat nur geringe Mengen Alloxan nebst äußerst geringen Mengen Koffein und Chinin, Uranazetat dagegen bloß Piperazin mit ausfällte. Nur Quecksilberchlorid wie Magnesiumsulfat fällen eine größere Menge der Amide oder Basen und sind deshalb für die Fällung nicht geeignet.

H. Schjerning empfiehlt daher zur Fällung der Rein-Proteinstoffe das Uranazetat in folgender Ausführung: „0,5—1,0 g des Futtermittels werden in einem geräumigen Becherglas abgewogen, mit 100 ccm destilliertem Wasser übergossen und hiermit unter wiederholtem Umrühren mehrere Stunden — bis 20 — bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird die Mischung in ein Wasserbad gebracht und auf 50° erwärmt (Futtermittel, welche keine Stärke enthalten, können auch unbedenklich auf 100° erhitzt werden; aber es ist nicht notwendig); darauf wird ein Überschuß von Uranazetat — 20 bis 40 ccm einer gesättigten Lösung werden immer hinreichen — zugesetzt. Indem man vor direkter Einwirkung des Lichtes schützt, wird die Mischung etwa $^1/_2$ Stunde bei 50° gehalten, natürlich unter wiederholtem Umrühren mit einem Glasstab. Der Niederschlag wird dann auf einem 11 cm großen, mit Flußsäure ausgezogenen Filter (von Schleicher und Schüll) gesammelt und 2—3-mal mit einer kalten 1—2 $^0/_0$-igen Uranazetatlösung ausgewaschen. Filter und Niederschlag werden in einen $^1/_4$ Liter-Kolben gebracht, mit 50 ccm Magnesiamilch — 11 g MgO in 2 l Wasser — versetzt, gekocht und auf einer Asbestplatte über einer schwachen Gasflamme beinahe, aber doch nicht völlig, zur Trockne eingedampft. Der Eindampfungsrest wird weiter nach Kjeldahls Verfahren behandelt. Als Korrektion für die Löslichkeit der Uranfällung sind für je 100 ccm Filtrat und Waschflüssigkeit 0,1 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure zu addieren".

Von Hoppe-Seyler und Schmidt-Mühlheim ist Ferriazetat, von F. Hofmeister Bleihydroxyd unter Zusatz von etwas Bleiazetat, von Meißl, Sestini, Kellner u. a. Bleiazetatlösung zur Fällung der Proteinstoffe vorgeschlagen. E. Schulze[2]) empfiehlt mehrere dieser Verfahren gleichzeitig nebeneinander anzuwenden und auch den Stickstoff in dem durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreiten Filtrat des Niederschlages durch Eindampfen in Hofmeisterschen Glasschälchen usw. zu bestimmen; ferner zur weiteren Kennzeichnung der Stickstoff-Verbindungen die Auszüge mit Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure (vergl. Lösung No. 23 am Schluß) zu versetzen und den im Filtrat hiervon verbleibenden Stickstoff ebenfalls zu ermitteln. Statt Phosphorwolframsäure wird auch Tannin angewendet.

Durch Phosphorwolframsäure werden Albumosen, Pepton, Alkaloïde und Ammoniak gefällt, ferner: Betaïn, Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Vernin, Arginin, nicht aber die Amide (Asparagin, Glutamin, Leucin, Tyrosin usw.).

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1900, 39, 545 und 633.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1881, 26, 213.

Zur weiteren Trennung der nicht proteinartigen Stickstoffverbindungen empfiehlt E. Schulze[1]) Zusatz von salpetersaurem Quecksilber zu den vorher mit Bleiazetat behandelten Pflanzenauszügen, wodurch Asparagin, Glutamin, Allantoïn, die Xanthinkörper und zum Teil auch Tyrosin gefällt werden; sie lassen sich nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff weiter durch ammoniakalische Silberlösung trennen, wodurch Hypoxanthin, Xanthin und Guanin abgeschieden werden.

In den meisten Fällen genügt es indes, den Gesamt-Stickstoff und den in Form von reinem Protein vorhandenen Stickstoff zu bestimmen, während der in Form von Nichtprotein-Verbindungen vorhandene Stickstoff aus der Differenz angenommen wird. Sollen letztere jedoch näher gekennzeichnet werden, so verfährt man nach dem zuerst von R. Sachsse[2]) angegebenen Verfahren, indem man erst das Ammoniak, dann den Amid- und Säureamid-Stickstoff bestimmt.

3. Albumosen und Pepton. Zur Bestimmung der Albumosen und Peptone in Futtermitteln stellt man zunächst eine kalte wässerige Lösung her, je nach dem Gehalt, 10 oder 20 g auf 500 ccm, filtriert durch ein trocknes Filter und verwendet von dem Filtrat 50 oder 100 ccm; diese werden unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gekocht. Wenn ein Gerinnsel von Eiweiß sich ausscheidet, wird filtriert, der Niederschlag wie bei der Kupferhydroxyd-Fällung nach Kjeldahl verbrannt und aus dem gefundenen Stickstoff durch Multiplikation mit 6,25 der Gehalt an Albumin berechnet.

a) Das Filtrat oder, wenn kein Albumin vorhanden ist, 50—100 ccm der ursprünglichen Lösung werden auf 40—50 ccm eingedampft, diese nach A. Bömer[3]) mit Schwefelsäure schwach angesäuert (um das Ausfallen von unlöslichen Zinksalzen wie Phosphat usw. zu verhindern) und darauf mit fein gepulvertem Zinksulfat in der Kälte gesättigt. Nachdem sich die ausgeschiedenen Albumosen (an der Oberfläche der Flüssigkeit) abgesetzt haben und am Boden des Glases noch geringe Mengen ungelösten Zinksulfates vorhanden sind, werden die Albumosen abfiltriert, mit kaltgesättigter Zinksulfatlösung hinreichend ausgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt. Durch Multiplikation der gefundenen Stickstoffmenge, abzüglich des Filterstickstoffs,[4]) mit 6,25 erhält man die ihr entsprechende Menge Albumosen. Sind nennenswerte Mengen Ammoniak[5]) in den Stoffen, so werden weitere 50 ccm der Lösung in derselben Weise mit Zinksulfat gefällt, in dem Niederschlage der Ammoniak-Stickstoff bestimmt und letzterer von dem Gesamt-Stickstoff des Zinksulfat-Niederschlages abgezogen.

b) Das Filtrat von der Zinksulfat- bezw. Albumosen-Fällung füllt man mit Wasser auf 250 ccm auf und prüft davon zunächst 20—25 ccm qualitativ auf Peptone. Man versetzt mit soviel konzentrierter Natronlauge, bis das anfänglich sich ausscheidende Zinkhydroxyd sich wieder vollständig gelöst hat und fügt einige Tropfen einer 1%-igen Lösung von Kupfersulfat hinzu. Eine karminrote bis rotviolette Färbung zeigt Peptone an.

Ist eine solche Färbung aufgetreten, so werden 100 ccm des Filtrates der Zinksulfat-Fällung zur quantitativen Bestimmung des Peptons mit einer stark an-

---

[1]) Vergl. Landw. Versuchs-Stationen 1881, **26**, 213; 1882, **27**, 449 und 1887, **33**, 89 und 124.

[2]) R. Sachsse, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate usw. Leipzig 1877, S. 256.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, **34**, 562 u. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 106.

[4]) Derselbe kann bei Anwendung von schwedischem Filtrierpapier unberücksichtigt bleiben.

[5]) Ammoniak geht mitunter unter Bildung eines Doppelsalzes bezw. eines komplexen Salzes von Ammonsulfat und Zinksulfat mit in die Zinksulfat-Fällung über.

gesäuerten Lösung des phosphorwolframsauren Natriums[1]) so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; der Niederschlag wird nach etwa 12-stündigem Stehen durch ein Filter von bekanntem Stickstoff-Gehalt filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) ausgewaschen, samt Filter noch feucht in einen Kolben gegeben und darin der Stickstoff-Gehalt nach Kjeldahl ermittelt. Durch Multiplikation des gefundenen Stickstoff-Gehaltes mit 6,25 erhält man die Menge des vorhandenen Peptons.

Man kann auch das albuminfreie Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure direkt mit phosphorwolframsaurem Natrium fällen; man erhält auf diese Weise Albumosen- + Pepton-Stickstoff und nach Abzug des durch Zinksulfat gefällten Albumosen-Stickstoffs den Pepton-Stickstoff; jedoch ist die vorherige Ausfällung der Albumosen vorzuziehen.

Bei der Pepton-Fällung durch Phosphorwolframsäure ist jedoch zu berücksichtigen, daß hierdurch auch organische Basen und Ammoniak (siehe oben) gefällt werden. Letzteres läßt sich in einer 2. Fällung durch Destillation des Niederschlages mit gebrannter Magnesia bestimmen und von dem Gesamt-Stickstoff des Niederschlages in Abzug bringen. Für die organischen Basen ist aber eine gesonderte Bestimmung neben den Peptonen nicht möglich. Man prüft hierauf qualitativ, indem man das Filtrat von dem Zinksulfat-Niederschlage mit überschüssigem Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt, von einem etwa entstehenden Niederschlage (Phosphate) abfiltriert und zu dem Filtrate eine Lösung von Silbernitrat (etwa 2,5 g in 100 ccm Wasser) hinzufügt. Ein entstehender Niederschlag zeigt organische Basen (Xanthinbasen, vergl. vorstehend S. 212) an. Bleibt ein solcher Niederschlag aus, so darf man noch nicht auf Abwesenheit von organischen Basen überhaupt schließen; weil aber die Xanthinbasen am weitesten im Pflanzen- und Tierreich verbreitet sind, so deutet das Ausbleiben eines Niederschlages mit Silbernitrat darauf hin, daß die Menge an organischen Basen nur gering ist; man kann alsdann, wenn gleichzeitig eine deutliche qualitative Reaktion von Peptonen aufgetreten ist, den durch phosphorwolframsaures Natrium gefällten Stickstoff als vorwiegend Pepton-Stickstoff annehmen. Konnte dagegen qualitativ kein Pepton nachgewiesen werden, so stammt der durch phosphorwolframsaures Natrium gefällte Stickstoff — nach Abzug des Ammoniak-Stickstoffs — vorwiegend aus stickstoffhaltigen organischen Basen. Richtiger aber bringt man die durch Zinksulfat gefällten Stickstoff-Verbindungen als Albumosen-Stickstoff, die durch phosphorwolframsaures Natrium gefällten Stickstoff-Verbindungen als „Pepton- + Basen-Stickstoff" zum Ausdruck.

4. Trennung und Bestimmung der nichteiweißartigen Stickstoff-Verbindungen.

Hierbei ist in erster Linie zu beachten, daß man wegen der leichten Zersetzlichkeit der Pflanzenauszüge recht rasch arbeiten und das Ausziehen so vornehmen muß, daß sich nicht durch die Art des Ausziehens Zersetzungserzeugnisse bilden, welche die Ergebnisse fehlerhaft beeinflussen.

O. Kellner hat vorgeschlagen, die Pflanzenstoffe statt mit Wasser mit 30- bis 40-grädigem Weingeist unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure mit aufgesetztem Rohr $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunden zu kochen, nämlich 10 g fein gepulverte Substanz mit 300 ccm dieses Weingeistes, nach dem Erkalten zu filtrieren, von dem Filtrat einen aliquoten Teil im Wasserbade einzudampfen, mit Wasser aufzunehmen usw.

Will man mit Wasser ausziehen, so empfiehlt es sich, zunächst (2-mal) 1 Stunde lang mit kaltem Wasser (etwa das 10-fache der Substanz) zu behandeln,[2]) mit Hilfe der

---

[1]) 120 g phosphorsaures Natrium und 200 g wolframsaures Natrium werden in 1 l Wasser gelöst. Zu der jedesmal erforderlichen Lösung setzt man ein halbes Volumen Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser).

[2]) Das Asparagin zersetzt sich nämlich schon beim Kochen der wässerigen Lösung.

Saugpumpe zu filtrieren und noch 1-mal mit der 10-fachen Menge Wasser auszukochen. Die Filtrate werden zusammengegeben, rasch durch Kochen von Eiweiß befreit, filtriert und das Filtrat auf ein geringeres Volumen eingedunstet; um den störenden Einfluß von etwa vorhandenem Pepton und intermediären Proteinzersetzungsstoffen zu vermeiden, säuert man mit Schwefelsäure an, fällt mit Phosphorwolframsäure, filtriert, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und nimmt hiervon zu den einzelnen Bestimmungen aliquote Teile.

Das Wesen der weiteren Bestimmung und Trennung der amidartigen Verbindungen beruht darauf, daß die Amidosäuren, bei denen innerhalb des Radikals Wasserstoff durch die Amidogruppe (NH_2) ersetzt ist, mit salpetriger Säure gerade wie Ammoniak freies Stickstoffgas entwickeln, nach der Gleichung:

$$2C_2H_3(NH_2)\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 2HNO_2 = 2C_2H_3.OH\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 2H_2O + 2N_2$$

Asparaginsäure + Salpetrige Säure = Äpfelsäure + Wasser + Stickstoff.

In derselben Weise verhält sich Leucin = $C_5H_{10}(NH_2)COOH$, welches bei dieser Behandlung Leucinsäure und freies Stickstoffgas entwickelt, ferner Tyrosin $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4(OH).CH_2.CH(NH_2).COOH$.

Es entsprechen hiernach:

28 Tle. gefundener N = 133 Tln. Asparaginsäure, = 131 Tln. Leucin, = 181 Tln. Tyrosin, oder:
1 Tl. „ = 4,75 „ „ = 4,68 „ „ = 6,46 „ „ .

Die Amido-Säureamide, bei denen auch noch eine Hydroxylgruppe (OH) des Karboxyls durch eine 2. Amidogruppe (NH_2) vertreten ist, geben dagegen durch Behandeln mit salpetriger Säure nur die eine Hälfte des Stickstoffs in Form von freiem Gas ab; das an die Karboxylgruppe gebundene NH_2 wird in Ammoniak umgewandelt; die Umwandlung der letzteren Amidogruppe in Ammoniak kann durch Kochen mit einer beliebigen anderen verdünnten Säure, z. B. Salzsäure, geschehen; bei Asparagin entsteht dadurch Chlorammonium und Asparaginsäure, die sich dann beim Behandeln mit salpetriger Säure wie oben verhält, also:

$$C_2H_3.NH_2\left\{\begin{matrix}CO.NH_2\\COOH\end{matrix}\right. + HCl + H_2O = C_2H_3.NH_2\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + NH_4Cl$$

Asparagin + Salzsäure + Wasser = Asparaginsäure + Chlorammonium.

Behandelt man letzteres Umsetzungserzeugnis nach dem Austreiben des Ammoniaks durch Alkalien oder alkalische Erden wie oben mit salpetriger Säure, so erhält man ebenfalls Äpfelsäure und freies Stickstoffgas, wobei 28 Teile des letzteren = 132 Teilen Asparagin oder 1 Teil N = 4,71 Teilen Asparagin sind. Man kann aber auch die Menge des in Form von Ammoniak abgespaltenen Stickstoffs ermitteln und daraus den Asparagingehalt berechnen (wobei 14 Tle. N = 132 Tln. Asparagin oder 1 Tl. N = 9,43 Tln. Asparagin). Dieses zuerst von R. Sachsse angegebene Verfahren ist später von E. Schulze, O. Kellner, E. Kern, A. Emmerling, C. Böhmer u. a. geprüft und für die praktische Untersuchung ausgebildet worden.

Um mit Hilfe dieses Verfahrens die amidartigen Verbindungen in den Pflanzen und deren Auszügen zu bestimmen, teilt man den obigen Auszug in 3 gleiche Teile und verfährt wie folgt:

1. In dem ersten Teil bestimmt man das fertig gebildete Ammoniak.

Dieses kann entweder im Azotometer durch bromierte Natronlauge, wobei sich das Ammoniak (z. B. Salmiak) nach folgender Gleichung umsetzt:

$$2NH_4Cl + 3NaBrO + 2NaHO = 2N + 3NaBr + 2NaCl + 5H_2O,$$

oder aber durch Austreiben des Ammoniaks mit alkalischen Erden (Kalk oder Magnesia) bestimmt werden; letzteres Verfahren dürfte den Vorzug besitzen, weil A. Morgen gefunden hat, daß auch die Amid- und andere Stickstoffverbindungen der Pflanzenauszüge durch bromierte Natronlauge angegriffen werden.

Manche Chemiker ziehen für diesen Zweck Kalkmilch der Magnesia vor, weil sie bei phosphorsäurehaltigen Stoffen die Bildung von schwer zerlegbarem Magnesium-Ammoniumphosphat befürchten.

Zur Austreibung des Ammoniaks durch Kochen mit gebrannter Magnesia kann man sich des Schlösingschen oder eines Apparates von ähnlicher Art bedienen; man bringt den Auszug mit Magnesia in einen Kolben, verbindet diesen durch ein hohes, womöglich mit Kugel versehenes Glasrohr, um ein Übersteigen von Magnesia zu verhüten, mit einem fast wagerecht liegenden Liebigschen Kühler, der am anderen Ende in luftdichter Verbindung eine U-förmige Vorlage mit titrierter Schwefelsäure enthält, wie bei einer Salpetersäurebestimmung nach S. 146. Auch läßt sich die Austreibung des Ammoniaks durch Kalkmilch in der Weise bewirken, daß man nach C. Böhmer den Auszug in einer Schale unter eine geräumige, auf einer geschliffenen Platte luftdicht schließende, tubulierte Glasglocke bringt, die mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen wird; durch die eine Öffnung geht ein mit Glashahn versehenes Trichterrohr bis in die Schale mit dem Auszug, durch die andere ein rechtwinkelig gebogenes, ebenfalls mit Glashahn versehenes Glasrohr, das oben unter dem Pfropfen in der Glocke mündet; neben die Schale mit Auszug setzt man in einiger Erhöhung eine andere mit titrierter Schwefelsäure, schließt die Glocke, läßt durch das Trichterrohr vorsichtig Kalkmilch in die untere Schale mit Substanz fließen, evakuiert mit der Wasserluftpumpe, läßt 3 Tage unter Erneuerung des Vakuums stehen und titriert zurück.

Ein ähnliches Verfahren hat A. Emmerling[1]) angegeben; er wendet ein unten konisch zulaufendes und mit Glashahn oder Bunsenschem Ventil verschließbares Zylinderrohr an, welches seitlich mit einem starken Ansatzrohr versehen ist; an dieses wird luftdicht ein Kolben mit der betreffenden Substanz und Kalkmilch befestigt; das Zylinderrohr ist mit Glassplittern gefüllt, die mit salzsäurehaltigem Wasser getränkt sind. Das Zylinderrohr ist oben mit einem Pfropfen geschlossen, durch welchen ein rechtwinkelig mit Hahn versehenes Glasrohr zu einer Wasserluftpumpe führt; nach Beschickung des Apparates wird durch leztere evakuiert, 3 Tage stehen gelassen, die salzsäure- und salmiakhaltige Flüssigkeit in eine Schale gespült, mit Platinchlorid zur Trockne verdampft und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

Diese Art der Ammoniakbestimmung durch Herstellung eines Vakuums läßt sich in der mannigfaltigsten Weise abändern; sie hat vor der ersten auch den Vorzug, daß sie gestattet, die Pflanzenstoffe als solche zu verwenden. A. Longi wendet statt der Kalkmilch Magnesiamilch bei 38—40° im luftleeren Raum an, während E. Boßhard mit überschüssiger Phosphorwolframsäure versetzt und den Niederschlag, in welchen auch das Ammoniak übergeht, mit Magnesiamilch destilliert oder mit Kalkmilch in der Kälte behandelt.

2. Der zweite Teil dient zur Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks + Säureamidstickstoffes (Asparagin usw.).

Man kocht zu dem Zweck diesen Teil des Auszuges 1½—2 Stunden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (auf 100 ccm Auszug 7—8 ccm konzentrierte Salzsäure oder 2—2,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure), läßt erkalten und bestimmt die Menge Ammoniak nach den unter 1 angegebenen Verfahren.

Die Differenz zwischen dem unter 1 in Form von fertig gebildetem Ammoniak und dem jetzt nach Kochen mit Säure gefundenen Ammoniak-Stickstoff gibt die Menge von Säureamidstickstoff.

3. Der dritte Teil wird zur Bestimmung des in Form von Amidosäuren vorhandenen Stickstoffs benutzt.

Da sich die Säureamide durch keine Fällungsmittel von den Amidosäuren trennen lassen, so kocht man auch diese Menge wie unter 2 zuerst mit verdünnten Säuren, verdampft sie alsdann unter Zusatz von Kalkmilch oder Magnesia oder Alkalien zur Trockne, um das störende Ammoniak auszutreiben, und behandelt diesen Rückstand mit salpetriger Säure. Zu dem Zweck wendet man salpetrigsaures Kalium[2]) an, indem man

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1880, 24, 129.

[2]) Um das Kaliumnitrit von dem fast stets vorhandenen Karbonat zu reinigen, empfiehlt U. Kreusler die konzentrierte Lösung des ersteren mit Calciumnitrat zu versetzen, solange noch ein Niederschlag entsteht; letzterer — anfänglich voluminös — wird durch gelindes Erwärmen kristallinisch und bald filtrierbar. Man hat dann statt des Karbonats Kaliumnitrat neben etwas Calciumnitrat in Lösung; diese Nitrate sind aber nicht störend.

die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert. Da sich hierbei neben freiem Stickstoffgas noch Stickoxydgas (NO) entwickelt, so bietet die gasvolumetrische Bestimmung einige Schwierigkeit. Man benutzt zur Beseitigung des Stickstoffoxyds meistens Eisenvitriol und Sauerstoff. Dieses Verfahren hat aber wegen der gleichzeitig vorhandenen Kohlensäure verschiedene Übelstände; C. Böhmer[1]) hat sich daher als Absorptionsmittels bezw. Oxydationsmittels für das Stickstoffoxyd des übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung[2]) bedient, welche den großen Vorzug besitzt, daß sie gleichzeitig die vorhandene Kohlensäure entfernt.

Das von C. Böhmer angewendete Verfahren verdient wegen seiner Einfachheit und Sicherheit vor allen anderen in Vorschlag gebrachten Verfahren dieser Art den Vorzug und möge daher hier wiedergegeben werden:

A in Fig. 31 ist ein mit verdünnter Salzsäure gefüllter hoher Standzylinder. In ihm befindet sich ein mit Marmorstücken gefülltes, nicht zu enges, unten etwas verjüngtes, auf beiden Seiten offenes Glasrohr. Dieses ist oben mit einem durchbohrten Kork verschlossen und mittels eines in den Kork geschobenen Glasröhrchens nebst Gummischlauch mit dem Reagierkölbchen B verbunden. In dem weiten Hals des letzteren sitzt luftdicht ein 3-fach durch-

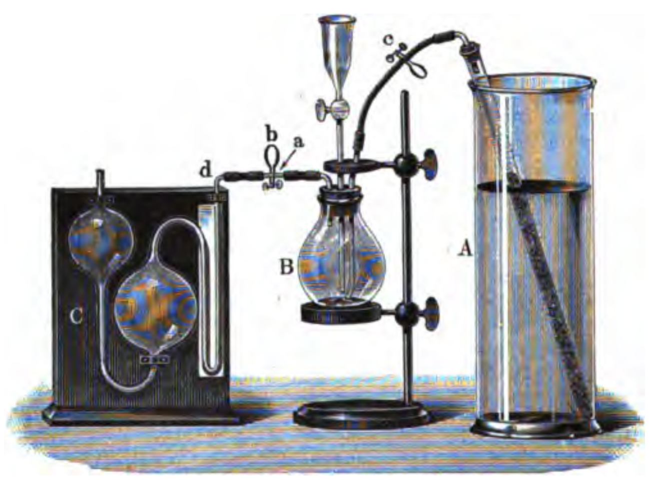


Fig. 31.

bohrter Kork, in dessen einer Öffnung ein bis an den Boden reichendes, unten spitz ausgezogenes Röhrchen steckt, das mit dem Kohlensäure-Entwickelungsapparat in Verbindung steht. Durch die zweite Öffnung führt ein langhalsiger Scheidetrichter und durch die dritte ein rechtwinklig gebogenes Rohr, das dicht unter dem Kork abschneidet. Auf diesem Glasrohr sitzt ein in seiner Mitte bei a durchschnittener Gummischlauch, dessen Schnittfläche mit Hilfe eines hineingeschobenen, eng anschließenden Glasröhrchens wieder verbunden ist. Über diesem Glasrohr klemmt einstweilen der Quetschhahn b. Das andere Ende des Gummischlauches kann mit der Hempelschen[3]) Pipette C verbunden werden, einer sogenannten „einfachen Absorptionspipette“, deren größere, ungefähr 150 ccm fassende Kugel mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium gefüllt ist. Letztere Lösung wird in der Weise bereitet, daß man eine für den Gebrauch hinreichende Menge Wasser mit einem Überschuß von übermangansaurem Kalium, sowie mit einigen Grammen Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt und unter zeitweiligem Umrühren kurze Zeit stehen läßt.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1883, 29, 247.

[2]) Auch durch Chromsäure wird Stickstoffoxyd rasch und vollständig absorbiert bezw. oxydiert; sie ist aber für diese Bestimmung nicht so geeignet, weil sie sich nicht in alkalischer Lösung zur gleichzeitigen Entfernung der Kohlensäure anwenden läßt.

[3]) Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880, S. 17.

Zum Zwecke der Untersuchung wird die schwach alkalische Substanz nebst einigen Grammen salpetrigsauren Kaliums in das Kölbchen B gebracht, dieses nötigenfalls bis zur Hälfte mit Wasser aufgefüllt, der Kork fest aufgesetzt und Kohlensäure hindurchgeleitet. Ist nach einigen Minuten die Luft ausgetrieben, so stellt man durch Zuschrauben des Hahnes c die Entwickelung fast ganz ab und verbindet durch Neigen die Absorptionspipette so mit dem Gummischlauch vor dem Quetschhahn, daß keine Luft in die Kapillare d tritt. Hierauf stellt man die Kohlensäure-Entwickelung ganz ab, läßt durch den Scheidetrichter in kleinen Zwischenräumen einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) nach B fließen und befördert durch Schütteln von B und C die Gasentwickelung bezw. Absorption.[1]) Ist man sicher, daß nach kräftigem Umschütteln die Entwickelung zu Ende ist, so füllt man das Reagierkölbchen bis dicht unter den Kork mit Wasser auf, läßt noch einige Blasen Kohlensäure hindurchstreichen, zieht den Gummischlauch ein wenig von a ab, klemmt ihn mit dem Quetschhahn b zu und zieht ihn hierauf ganz ab. Nachdem man das Gas mit der Flüssigkeit in der Absorptionspipette noch einmal tüchtig durchgeschüttelt

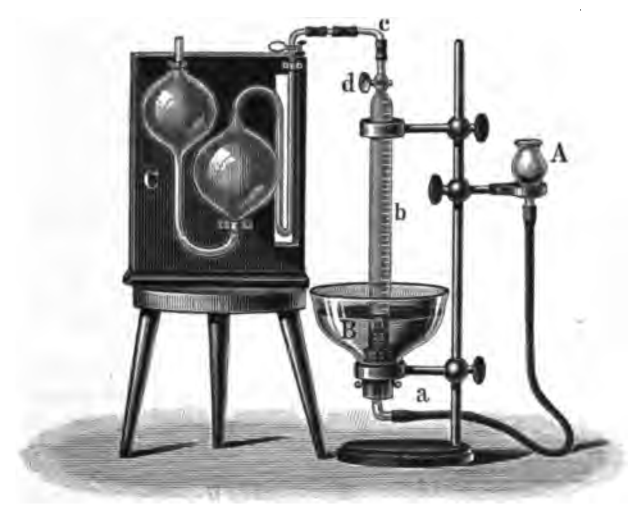


Fig. 32.

hat, verbindet man letztere mittels eines Kapillarrohrs (vergl. Fig. 32) mit einer Hempelschen[2]) „einfachen Gasbürette“, saugt das Gas in die Bürette und liest unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln ab. Steht eine solche Bürette nicht zur Verfügung, so verbindet man die Absorptionspipette in der unten beschriebenen Weise mit dem von Schmidt[3]) für Stickstoffbestimmungen angegebenen Apparat. Dieser ist sehr leicht zu handhaben; als Meßbürette genügt zur Not eine gewöhnliche kalibrierte Bürette mit Quetschhahnverschluß. Nachdem man letztere durch Heben oder Senken des eisernen Ringes A (Fig. 32) mit der auf einem Schemel stehenden Absorptionspipette in gleiche Höhe gebracht hat, wird der Quetschhahn an dem die Kapillare abschließenden Gummischlauch ein wenig gelüftet und durch Neigen der Pipette die Flüssigkeit bis zur oberen Mündung des Gummischlauches getrieben. Dieser wird hierauf mit zwei Fingern der linken Hand abgeklemmt, der Quetschhahn mit der rechten über das Kapillarrohr zurückgeschoben und der Gummischlauch mit der rechtwinkligen Kapillare c verbunden,

[1]) Die Verbindung von B und C kann auch mit einem einzigen Schlauch hergestellt werden; obige Einrichtung gestattet jedoch, die Flüssigkeit in der Absorptionspipette stark zu schütteln, ohne das Reagierkölbchen vom Stativ zu ziehen.

[2]) Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880, S. 9.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie, 24, 444.

deren anderer Schenkel mit einem Gummischlauch an der oberen Mündung der Meßbürette befestigt ist. Diese, wie die Kapillare, sind vorher durch Heben des Ballons bezw. Glasstückes A mit dem in b befindlichen Wasser gefüllt worden. Durch Heben von A und Öffnen des Hahnes d treibt man etwaige in der Kapillare der Kugelpipette befindliche Gasblasen in die Kugel, bringt sie durch Schütteln zur Absorption und saugt darauf durch Senken des Ballons A das Gas in die Meßbürette. Sollte es vorkommen, daß man infolge zu starker Gasentwickelung Grund hätte, an der Brauchbarkeit des in der Pipette befindlichen Absorptionsmittels zu zweifeln, so füllt man sie mit frischer Lösung, treibt nach geschehener Verbindung mit b das Gas nochmals in die Kugel zurück, schüttelt und saugt es in die Meßbürette.

Die auf diese Weise gefundene Menge Stickstoff ergibt also den in Form von fertig gebildeten Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure usw.) + Stickstoff der durch Kochen aus den Säureamiden gebildeten Amidosäuren; indem man daher den für die Säureamide unter No. 2 gefundenen Stickstoff von diesem abzieht, erhält man die Menge des in Form von Amidosäuren vorhandenen Stickstoffs.

U. Kreusler[1]) hat gefunden, daß die Amidoverbindungen durch salpetrige Säure nicht gleichmäßig zersetzt werden; Asparaginsäure z. B. zersetzt sich glatt, Asparagin dagegen spaltet Ammoniak ab, welches von salpetriger Säure nur in wechselnden Mengen, niemals aber vollständig zersetzt wird. Letzteres gelingt vollkommener durch Erhitzen mit salpetriger Säure, indes bedürfen die einzelnen Amidoverbindungen eines verschieden langen Erhitzens, um annähernd richtige Ergebnisse zu liefern.[2]) Kreusler hat für seine Versuche einen besonderen Apparat angewendet und hält auch den zur Beseitigung des Stickstoffoxyds zuerst empfohlenen Eisenvitriol für zweckmäßig; ich muß jedoch bezüglich der Einzelheiten dieses Apparates auf das Original verweisen.

Durch vorstehende Bestimmungsweise erhält man daher

a) den Ammoniak-Stickstoff,
b) den Amidosäureamid-Stickstoff (aus der Differenz 2—1),
c) den Amidosäure-Stickstoff (aus der Differenz 3—2).

Addiert man diese 3 Größen, so ist die Summe nach C. Böhmer und E. Kern meistens kleiner, als sich aus der Differenz von Gesamt-Stickstoff minus Protein-Stickstoff für die löslichen Stickstoffverbindungen ergibt; es folgt hieraus, daß in den Pflanzen neben vorstehenden 3 Verbindungsformen noch andere lösliche Stickstoff-Verbindungen (z. B. Salpetersäure u. a.) vorhanden sind.

5. Bestimmung der Salpetersäure. Für die Bestimmung der Salpetersäure in den Pflanzensäften nach Konzentration unter Zusatz von Kalkmilch sind verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht; sie beruhen auf dem Verhalten, daß die Salpetersäure durch Eisenchlorür und rauchende Salzsäure in Stickstoffoxyd (NO) übergeführt und letzteres ermittelt wird. Das ist bald durch gasvolumetrische Messung, bald durch Wiederüberführen in Salpetersäure und Titration der letzteren geschehen. Am zweckmäßigsten ist die Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege, wobei man die der Berechnung anhaftenden Unbequemlichkeiten nach dem Verfahren von P. Wagner (vergl. S. 144 u. f.) dadurch umgehen kann, daß man unter gleichen Bedingungen Kontrollbestimmungen mit einer bestimmten Menge reinen Salpeters nebenher ausführt und die erhaltenen Gasvolumen miteinander vergleicht. Vergl. auch das Verfahren von Th. Pfeiffer S. 148.

Einfach und sicher gelingt auch die Bestimmung der Salpetersäure, wenn man sich des von C. Böhmer vorgeschlagenen Absorptionsmittels für Stickstoffoxyd, der Chromsäure bedient und das Stickstoffoxyd gewichtsanalytisch bestimmt.

Zu dem Zweck ergänzt man den in Fig. 31 S. 216 angegebenen Apparat in der Weise, daß man den Kolben B statt mit der Hempelschen Absorptionskugel mit einer U-förmigen Vorlage verbindet, die mit wenig Lösung von kohlensaurem Natrium (etwa 5—10 ccm) gefüllt ist, und in einem Gefäß mit kaltem Wasser hängt, um einerseits mitgerissene Salzsäure,

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1885, **31**, 277.

[2]) A. Emmerling (Landw. Versuchs-Stationen 1886, **32**, 446) konnte mit Hilfe seines Apparates (im Vakuum) Ammoniumsulfat auch in der Kälte durch Kaliumnitrit und Essigsäure in 80 Minuten vollständig zerlegen.

andererseits den größten Teil Wasser aus dem entwickelten Gas zu entfernen. An diese U-Röhre schließt sich zur vollständigen Entfernung des Wassers ein Chlorcalciumrohr und hieran ein Liebigscher Kaliapparat, der mit 10—15 ccm einer 12-prozentigen Salpetersäure gefüllt ist, in der man 12 g Chromsäure aufgelöst hat; der Kaliapparat wird mit einem Chlorcalciumrohr geschlossen, welches das aus der Chromsäurelösung mitgerissene Wasser zurückhält. Beide, der mit Chromsäure gefüllte Kaliapparat und dieses letzte Chlorcalciumrohr, werden (wie bei einer Elementaranalyse) gewogen; dann gibt man den unter Zusatz von Kalkmilch eingeengten und filtrierten Pflanzenauszug in das Kölbchen B, öffnet den Quetschhahn b und leitet so lange Kohlensäure durch den Apparat, bis alle Luft ausgetrieben ist; hierauf läßt man durch das Trichterrohr Eisenchlorür und sehr starke Salzsäure zufließen, stellt die Kohlensäure-Entwicklung bis auf ein Minimum ab, erwärmt das Kölbchen B zum Kochen, leitet, nachdem alles Stickstoffoxyd ausgetrieben ist, noch eine kurze Zeit Kohlensäure und schließlich nach Aufhebung der Verbindung zwischen A und B mittels eines Aspirators Luft durch.

Die Gewichtszunahme von dem Kaliapparat und dem letzten Chlorcalciumrohr gibt die Menge des entwickelten Stickstoffoxyds und hieraus berechnet sich durch Multiplikation mit 1,8 ($60 N_2O_2 : 108 N_2O_5$) die gesuchte Menge Salpetersäure.

Amidosubstanzen als solche sind, selbst wenn sie in erheblicher Menge vorhanden und von sonstigen organischen Stoffen (wie Zucker usw.) begleitet sind, nach U. Kreusler ohne merklichen Einfluß auf die Ergebnisse.


Fig. 33. Filtrationsvorrichtung für schwer filtrierende Lösungen.

6. Bestimmung der verdaulichen Stickstoff-Substanz bezw. des unverdaulichen Nukleins. Für die Bestimmung des verdaulichen Anteiles der Stickstoff-Verbindungen bezw. des unverdaulichen Nukleins auf künstlichem Wege hat A. Stutzer[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches von G. Kühn[2]) und seinen Mitarbeitern verbessert worden ist.

Behandlung mit künstlichem Magensaft. 2 g der sehr fein gepulverten, durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Substanz werden vorher in einem Ausziehungsapparat 5—6 Stunden mit Äther vollständig entfettet, nach dem Entfetten getrocknet, sodann mit Hilfe eines Messers oder einer Federfahne verlustlos in ein $^1/_2$ Liter fassendes Becherglas gebracht, mit 500 ccm Magensaft (vergl. unter Lösungen 17a am Schluß) übergossen und 48 Stunden lang — bei einigen Futtermitteln, wie den Rückständen der Kümmel-, Fenchel-, Anis- und Koriandersamen, sind 72 bis 84 Stunden erforderlich — bei 37 bis 40° erwärmt, indem man gleichzeitig in den ersten Stunden und zwar in Zwischenräumen von ungefähr 1—2 Stunden je 5,0 ccm einer 10 %-igen Salzsäure (also jedesmal 0,5 g oder für die angewendete Menge Flüssigkeit 0,1 % HCl) unter Umrühren hinzufügt, bis der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure auf 1 % gestiegen ist. Die Erwärmung kann in einem Wasser- oder Luftbade von der angegebenen Temperatur erfolgen.

Statt des selbst bereiteten künstlichen Magensaftes kann man nach B. Sjollema[3]) und K. Wedemeyer[4]) auch sehr gut das käufliche Pepsin der Apotheken anwenden, welches eine sehr gleichmäßige Wirksamkeit besitzt.

---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1880, **28**, 201; 1881, **29**, 475; ferner Zeitschr. f. physiol. Chemie 1885, **9**, 211; 1887 **11**, 207 und 537; ferner Landw. Versuchs-Stationen 1889, **36**, 321 und 1890, **37**, 107.

[2]) O. Kellner, Arbeiten d. Versuchs-Station Möckern 1894, S. 188, oder auch Landw. Versuchs-Stationen 1894, **44**, 188.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 413.

[4]) Landw. Versuchs-Stationen 1899, **51**, 383.

2 g Substanz werden in einem Becherglase mit etwa 430 ccm Wasser, 1 g Pepsin und 20 ccm 10 %-iger Salzsäure versetzt und das Gemisch in einem Wasserbade oder Brutschranke bei 38—40° unter wiederholtem Umrühren 48 Stunden lang behandelt; nach 16, 24 und 48 Stunden setzt man jedesmal weitere 10 ccm der 10 %-igen Salzsäure zu, so daß die Flüssigkeit gegen Ende der Behandlung rund 1 % Salzsäure enthält.

Die so behandelte Masse wird in der Regel durch ein Asbestfilter filtriert; man legt in einen Glastrichter einen aus Messingdrahtgewebe hergestellten Konus, darauf wenig grobfaserigen und zuletzt geschlämmten, feinen Asbest; für schleimige Stoffe, wie Leinkuchenmehl, verwendet man besser ein Faltenfilter von ausgewaschenem Filtrierpapier mit bekanntem Stickstoff-Gehalt.

Wir bedienen uns für diese und andere schwer filtrierbaren Lösungen von organischen Stoffen, z. B. auch für Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate, der Rohfaser mit bestem Erfolg der vorstehenden Vorrichtung (Fig. 33, S. 219).

In den Trichter auf dem zu evakuierenden dickwandigen Erlenmeyer-Kolben gibt man einen Porzellanteller von etwa 65 mm Durchmesser mit ziemlich weiten[1]) Löchern und schüttet auf den Teller unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe feinfaserigen, in Wasser verteilten Asbest gleichmäßig so viel und so lange, bis sich eine klar filtrierende Schicht gebildet hat. Hierzu ist durchweg nur eine verhältnismäßig dünne Lage Asbest erforderlich. Nach beendeter Filtration und Auswaschung läßt sich das Asbestfilter nebst Rückstand, nachdem man den Porzellanteller durch Einführung eines Glasstabes von unten in den Trichter gelockert und herausgenommen hat, leicht quantitativ abtrennen und direkt nach Kjeldahl verbrennen.

Wenn man in vorstehender Weise den Magensaft einwirken läßt, findet man nach G. Kühns eingehenden Untersuchungen die sämtlichen verdauungsfähigen, stickstoffhaltigen Bestandteile der gewöhnlichen Futtermittel.

Die weitere von A. Stutzer empfohlene 6-stündige Behandlung des Rückstandes (mit Filter) mit 100 ccm alkalischem Pankreassaft nach der Pepsinverdauung — vergl. unter Lösungen No. 17b am Schluß — bei 37 bis 40° ist nicht notwendig, zumal es sich dabei nicht um eine spezifische Pankreasverdauung, sondern lediglich um eine lösende Wirkung der in der Pankreasflüssigkeit enthaltenen Soda handelt.

Die verschiedenen Ergebnisse, welche durch vergleichende Versuche über die künstliche und natürliche Verdauung von den Versuchs-Stationen Göttingen[2]) und Hohenheim[3]) erzielt wurden, haben darin ihren Grund, daß man die Pepsinflüssigkeit nicht in genügender Menge — nur 250 ccm — und in nicht genügender Zeit — nur 24 Stunden — einwirken ließ.[4])

IV. Bestimmung des Fettes.

1. Bestimmung des Rohfettes (bezw. Ätherauszuges). 5 oder 10 g der gemahlenen oder gut gepulverten Substanz werden in eine fertige, unten geschlossene Papierhülse (von Schleicher und Schüll in Düren) oder in eine aus fettfreiem Fließpapier hergestellte Hülse gebracht, welche in der Weise hergestellt wird, daß man um ein zylindrisches Holzstück, dessen Durchmesser 4 mm geringer ist

---

[1]) Ist der Porzellanteller fein durchlöchert, so geht die Filtration nicht so rasch von statten.

[2]) Chem.-Zeitung 1882, **6**, 1249; Journ. f. Landwirtschaft 1883, **31**, 221 u. 343; 1886, **34**, 439; ferner Landw. Versuchs-Stationen 1887, **34**, 456.

[3]) Tageblatt der deutschen Naturforscher und Ärzte in Wiesbaden 1887, S. 362.

[4]) Auf eine Arbeit von W. Wiebel (Landw. Jahrbücher 1890, **19**, 149), welcher dem Verfahren nur einen konventionellen Wert zuschreibt und glaubt, daß man die Pepsin-Verdauung durch vorheriges Kochen mit verdünnter Salzsäure bei darauffolgender Behandlung mit Pankreasflüssigkeit umgehen kann, sei nur verwiesen.

als die Weite des Extraktionszylinders, ein Stück Filterpapier 2-mal herumrollt, über die ebene Basis des Holzzylinders ein seinem Durchmesser entsprechendes Stück der gebildeten Rolle hervorstehen läßt, dieses ähnlich, wie man ein Paket schließt, umbiegt und den gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken ebnet. Hat man die Substanz eingefüllt, so schließt man die obere Öffnung der Hülse ebenfalls durch Umbiegen oder bei festen Hülsen dadurch, daß man entfettete Baumwolle in sie schiebt und die Substanz vollständig bedeckt.

Von anderer Seite sind die von W. Bersch[1]) beschriebenen Aluminiumhülsen mit siebartig durchlöchertem Boden empfohlen.

Die so mit Substanz beschickte Hülse wird 3 Stunden im Wasserdampftrockenschrank bei 95° getrocknet, dann in einen Soxhletschen Fettextraktionsapparat gebracht (vergl. Fig. 34, Fig. 35 S. 222 oder Fig. 36 S. 223) und 4—6 Stunden, d. h. bis zur Erschöpfung, mit alkohol- und wasserfreiem Äther ausgezogen.

Das Vortrocknen der Substanz darf nicht zu lange und bei 95—100° nicht übersteigenden Temperaturen fortgesetzt werden, weil sonst unter Umständen eine Veränderung des Fettes eintreten kann.

Futterstoffe mit trocknenden Fetten wie Leinkuchen, Leinmehl, Mohnkuchen usw. werden wegen der leichten Verharzung in sauerstoffhaltiger Luft zweckmäßig im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrome 1 Stunde bei 100° getrocknet.[2])

Leicht zusammenbackende (zucker- und dextrinreiche) Stoffe wie Melassefutter usw. werden zweckmäßig vorher durch Behandeln mit kaltem Wasser auf der S. 219 beschriebenen Vorrichtung von Zucker befreit, der Rückstand wieder getrocknet und mit Äther ausgezogen usw.

Weniger zuckerreiche Stoffe können auch mit geglühtem Sande[3]) vermengt getrocknet, zerrieben, nach 2-stündigem Ausziehen mit Äther wieder herausgenommen, getrocknet, abermals zerrieben, in dieselbe Hülse zurückgebracht und weiter mit Äther ausgezogen werden.



Fig. 34. Emmerlings Fettauszugsvorrichtung.

---

[1]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich 1901, 4, 31. Die Hülsen werden von der Firma W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien I, Kärntnerstr. 59 geliefert.

[2]) O. Foerster hat (Landw. Versuchs-Stationen 1890, 37, 57) mehrere Einrichtungen angegeben, welche für Zwecke des Trocknens im Leuchtgasstrome dienen.

[3]) Gips ist nach L. Gebeck (Landw. Versuchs-Stationen 1894, 43, 193) nicht geeignet, weil er leicht Fett zurückhält.

C. Beger[1]) empfiehlt für genaue Fettbestimmungen in proteinreichen Stoffen den Vorschlag Dormeyers, nämlich die Stoffe zur Lösung der Proteinstoffe vorher mit Pepsin und Salzsäure (S. 219) zu behandeln und den Rückstand nach dem Trocknen mit Äther auszuziehen, weil auf diese Weise unter Umständen nicht unwesentlich höhere Fettmengen erhalten werden.

Aus dem vorher tarierten, die Ätherfettflüssigkeit enthaltenden Kölbchen wird der Äther durch Destillation entfernt, der Kolben im Dampftrockenschranke während 1—2 Stunden getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichtszunahme gibt die aus der angewendeten Substanz enthaltene Menge „Rohfett" an.

Der gewogene Ätherauszug braucht nach dem Trocknen nicht vollkommen in Äther löslich zu sein.[2])

Der Ätherauszug schließt außer eigentlichem Fett auch noch verschiedene andere Bestandteile ein, vorwiegend Farbstoffe aller Art (Chlorophyll) und organische Säuren usw. Die Farbstoffe lassen sich zwar durch Behandeln der ätherischen Fettlösung mit gereinigter Tierkohle entfernen, diese absorbiert aber auch einen Teil des Fettes, so daß alsdann von letzterem zu wenig gefunden wird.



Fig. 35.
Vorrichtung für Fettausziehungen im Wasserbade.

Zur Entfernung etwaiger Säuren kann man den Ätherauszug mit kochend heißem Wasser durchschütteln, filtrieren und in den Wasserauszügen die Säure titrieren. Das rückständige Fett auf dem Filter wird nach dem Abtrocknen an der Luft mit warmem, absolutem Alkohol und Äther gelöst, in ein vorher gewogenes Kölbchen filtriert, Alkohol und Äther verdunstet usw. und wieder gewogen.

Dadurch, daß man den Ätherauszug in wenig heißem Alkohol löst und erkalten läßt, kann man die wachsartigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffe (bei Heu und Grünfutterstoffen) aus dem Ätherauszug abscheiden; indes ist dieses Trennungsverfahren nicht scharf, auch haben sich die wachsartigen Verbindungen des Ätherauszuges ebenfalls als teilweise verdaulich erwiesen.

Ein von A. Emmerling und G. Loges eingerichteter Fettbestimmungsapparat für 8 Soxhletsche Röhren (vergl. Fig. 34 S. 221) verbindet mit dem Vorzug der Raumersparnis den einer bequemen Handhabung bei der Ausführung des Ausziehens, da die ganze obere Vorrichtung des Apparates um die Achse des festen Stativs leicht drehbar ist. Neuerdings ist an dem Apparat das Kühlgefäß verbreitert und dadurch der ganze Apparat etwas niedriger geworden.[3])

Wir verwenden neben dieser noch Vorrichtungen von obenstehender Form, bei welchen die Ätherfettkölbchen entweder in einem gemeinschaftlichen Wasserbade (Fig. 35) oder auf einer elektrischen Heizplatte (Fig. 36, S. 223) erwärmt werden und jedes Kölbchen mit einem Kühlrohr versehen ist.[4])

---

[1]) Chem.-Ztg. 1902, **26**, 112.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1892, **40**, 60.

[3]) Der Apparat kann durch den Mechaniker Zwickert in Kiel bezogen werden.

[4]) Die Halter (Fig. 36) befinden sich nicht an dem Soxhletschen Heberapparat, sondern an dem Kühler.

2. Bestimmung der freien Fettsäuren des Fettes. Für die Bestimmung der freien Fettsäuren wird der bei 100° (zwei Stunden) getrocknete Ätherauszug mit 25 ccm Äther übergossen, nach dem Lösen des Fettrückstandes mit ein paar Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung als Indikator versetzt, und entweder a) mit alkoholischer $^{1}/_{10}$-Normalkalilauge oder b) nach Zusatz von 25 ccm Alkohol mit wässeriger $^{1}/_{10}$-Normalkalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Sollte in letzterem Falle die Lösung schwach trübe werden, so erwärmt man gelinde.

Von den hierzu verbrauchten ccm Lauge werden die zur bleibenden Rosafärbung von einem gleichen Volumen Äther bezw. Äther + Alkohol in gleich dicker Schicht erforderlichen ccm Lauge abgezogen und die so erhaltene Menge $^{1}/_{10}$-Normal-Natronlauge auf Fettsäure und zwar auf Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ berechnet. 1 ccm $^{1}/_{10}$ N.-Lauge entspricht 0,0282 g Ölsäure.

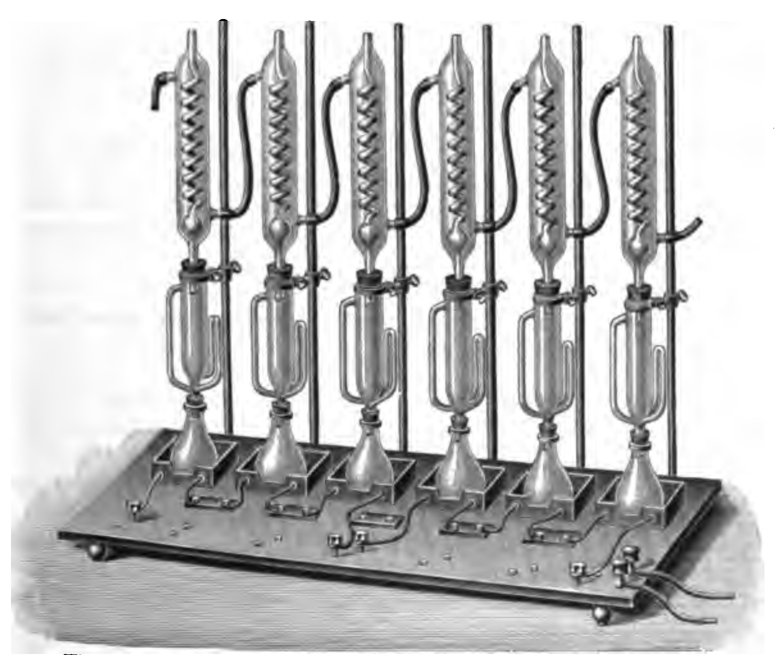


Fig. 86. Elektrische Heizvorrichtung für Fettausziehungen mittels Äther.

Ausgedrückt wird der gefundene Säuregehalt in Prozenten und zwar:

1. auf 100 Teile des betreffenden Futter- oder Nahrungsmittels und
2. auf 100 Teile Gesamtfett bezogen.

Bei Fetten und Ölen kann man die Titrationswerte auch in Säuregraden ausdrücken, worunter man die Anzahl ccm Normalalkali versteht, welche zur Neutralisation von 100 g des Fettes erforderlich sind.

Weil aber nach G. Loges[1]) durch Trocknen des Futter- oder Nahrungsmittels und des Ätherauszuges ein Teil der flüchtigen Fettsäuren verloren geht, ferner andere Fettsäuren eine Veränderung (durch Aufnahme von Sauerstoff usw.) erleiden können, so empfiehlt es sich, gleichzeitig eine andere nicht vor-

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1891, 38, 314.

getrocknete Probe mit Äther wie üblich zu erschöpfen, und die Ätherlösung entweder direkt mit alkoholischer oder nach Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol mit wässeriger $^1/_{10}$ Normalalkalilauge wie vorhin zu titrieren.

Die Differenz zwischen dieser und der ersten Titration ergibt zum Teil die Menge der flüchtigen Säuren; diese werden bei fettreichen Futtermitteln auf Buttersäure — 1 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali = 0,0088 g Buttersäure — und bei eingesäuerten oder eingemachten grünen Futtermitteln auf Milchsäure — 1 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali = 0,009 g Milchsäure — umgerechnet.[1])

Die Mengen freier Fettsäuren, welche auf diese Weise gefunden werden, sind je nach der Art der Aufbewahrung der Futter- und Nahrungsmittel großen Schwankungen unterworfen; im allgemeinen enthalten die Ölkuchenmehle, ebenso wie alle Futtermittel in pulveriger oder Mehlform, mehr freie Fettsäuren, als die in Kuchen- oder sonstiger fester Form. Auf diese Weise schwankt der Gehalt an freien Fettsäuren zwischen 10—90 % in Prozenten des Fettes. Da die Pflanzenfette, besonders die Fette der aufbewahrten Pflanzenstoffe oder von deren Abfällen durchweg an sich mehr oder weniger freie Fettsäuren enthalten, so läßt sich aus dem Gehalt an diesen allein in den Futtermitteln, als Abfällen, ein sicherer Schluß auf die Beschaffenheit nicht ziehen. Im allgemeinen geht nur der Gehalt an freien Fettsäuren der schimmeligen und verdorbenen Beschaffenheit parallel.

Die tierischen Fette enthalten in frischem Zustande nur mäßige Mengen freier Fettsäuren; hier muß ein Gehalt von 10 % in Prozenten des Fettes schon als hoch bezeichnet werden. Jedoch bildet das Fleischfuttermehl usw. hiervon wieder eine Ausnahme, indem dieses infolge der Herstellung und der längeren Aufbewahrung besonders im feuchten Zustande mehr freie Fettsäuren zu enthalten pflegt.

V. Bestimmung der Stickstofffreien Extraktstoffe bezw. der Kohlenhydrate.

Unter Stickstofffreien Extraktstoffen versteht man den Rest, welcher übrig bleibt, wenn man von einer Substanz ihren Gehalt an Wasser, Rohprotein, Rohfett, Rohfaser und Asche abzieht.

Der Begriff „Stickstofffreie Extraktstoffe“ umfaßt demnach eine ganze Reihe mehr oder minder verschiedener Verbindungen, von denen die wichtigsten und verbreitesten die Zuckerarten, Dextrine und die Stärke sind; außerdem gehören hierher die Pflanzengummis, Pflanzenschleime, Pflanzensäuren, ferner die Pektin-, Bitter-, Farbstoffe und dergl. Gewöhnlich werden die Stickstofffreien Extraktstoffe, wie oben angegeben, aus der Differenz berechnet. Vielfach ist jedoch auch eine Bestimmung einer oder mehrerer zu dieser Gruppe gehöriger, gut gekennzeichneter chemischer Verbindungen erforderlich.

1. Bestimmung der Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe. 2—20 g des zu untersuchenden Stoffes werden in einer Kochflasche 6—8-mal mit je 250—300 ccm kaltem bezw. mit 40—50° warmem Wasser, die letzten 3-mal in der Siedehitze — stärkemehlreiche Stoffe nur mit kaltem Wasser — ausgezogen, die überstehende Flüssigkeit nach jedesmaliger Behandlung entweder durch ein Papier-, Filz- oder Asbestfilter mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe (vergl. Fig. 33, S. 219)

[1]) Wenn man für die Säuren des Ätherauszuges der nicht vorgetrockneten Stoffe den 3-mal höheren Faktor der Ölsäuren anwendet, so kann man bei größeren vorhandenen Mengen flüchtiger Säuren mehr freie Fettsäuren finden, als überhaupt Fett, d. h. Ätherauszug vorhanden ist; man drückt daher in diesem Falle die Säuren als Säuregrade aus (vergl. unter „Milch“).

rasch abfiltriert und das Ausziehen bezw. die Filtration so beschleunigt, daß die Behandlung tunlichst in einem Tage beendet ist.[1])

Die gesamten wässerigen Auszüge werden vereinigt, auf ein bestimmtes Volumen gefüllt, gemischt und aliquote Teile zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile verwendet.

a) Die Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe wird entweder direkt bestimmt, indem man je nach dem zu erwartenden Gehalt $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ des wässerigen Auszuges in einer vorher gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, 2 Stunden bei 100—105^0 oder bei der für die Trocknung der betreffenden Stoffe vorgeschriebenen Temperatur trocknet und wägt.

Der gewogene Rückstand ergibt die Gesamtmenge löslicher Stoffe; durch Einäschern erfährt man die Menge der gelösten unorganischen Stoffe und durch Abzug dieser vom Gesamttrockenrückstand die Menge der gelösten organischen Extraktstoffe.

Bei Futter- und Nahrungsmitteln, welche aus fast nur in Wasser leicht löslichen Stoffen bestehen, findet man ihre Menge annähernd und rascher dadurch, daß man 10—20 g entweder in einem Halbliter- oder Literkolben mit kaltem bezw. 40—50^0 warmem Wasser einen halben Tag unter öfterem Umschütteln stehen läßt oder 1 Stunde lang in einer Schüttelmaschine schüttelt, nach dem Erkalten bis zur Marke auffüllt, mischt, die Lösung — event. unter Zusatz indifferenter Klärmittel — durch ein trocknes Papier- oder Asbestfilter filtriert und von dem Filtrat — unter Vernachlässigung des Volumens der ungelösten Stoffe — einen Teil ($^1/_4$ bis $^1/_2$) wie oben eindampft und behandelt.

Weil aber viele Untersuchungsgegenstände in Wasser lösliche, mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Stoffe enthalten oder die wässerige Lösung leicht eine Zersetzung erleidet, so findet man durch Eindampfen des wässerigen Auszuges durchweg nicht die Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe, sondern mehr oder minder weniger.

Es empfiehlt sich daher in vielen Fällen:

b) Die Gesamtmenge der wasserlöslichen Stoffe indirekt zu bestimmen, indem man den unlöslichen Rückstand auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter sammelt, bei 105—110^0 trocknet und wieder wägt.

Die Berechnung der gesamten in Wasser löslichen Stoffe ist dann einfach:

Angenommen, es seien 10 g Substanz mit einem Wassergehalt von 12,5 % angewendet und 5,7235 g wasserfreier unlöslicher Rückstand gefunden, dann sind 10 — 5,7235 = 4,2765 g = 42,76 % gelöst worden; diese schließen aber die 12,50 % Wasser der angewendeten Substanz mit ein, also beträgt die Menge der gesamten löslichen Extraktivstoffe 42,76 — 12,50 = 30,26 % in Prozenten der natürlichen Substanz. Um die Gesamtmenge der löslichen Stoffe gleich in Prozenten der Trockensubstanz zu berechnen, führt man die Berechnung wie folgt aus:

Den angewendeten 10 g Substanz entsprechen $\frac{87,5 \times 10}{100} = 8,75$ g Trockensubstanz, davon sind durch Ausziehen mit Wasser verblieben 5,7235, also von 100 g Trockensubstanz $\frac{5,7235 \times 100}{8,75} = 65,41$ % unlöslicher Rückstand oder 34,59 % lösliche Extraktivstoffe.

[1]) Die Beschleunigung dieser Arbeit ist deshalb notwendig, weil der wässerige Auszug, der zu weiteren Untersuchungen dienen soll, leicht in Gärung oder Fäulnis übergeht. Im Sommer muß daher der Auszug entweder an einem kühlen Ort (im Keller oder Eisschrank) aufbewahrt oder auch mit einigen Tropfen Chloroform durchgemischt werden, wodurch er sich mehrere Tage hält. Für Zuckerbestimmungen in den Auszügen muß jedoch in letzterem Falle das Chloroform vorher durch Kochen wieder verjagt werden.

Hat man den unlöslichen Rückstand wegen schlechter Filtrierbarkeit der wässerigen Lösung nicht auf einem vorher getrockneten und gewogenen Papierfilter sammeln und wägen können, sondern wie bei der Rohfaser- usw. Bestimmung auf einem vorher nicht wägbaren Asbest-Filter (vergl. S. 219, Fig. 33) sammeln müssen, so findet man die Menge des unlöslichen Rückstandes durch Verbrennen des getrockneten und gewogenen Asbestfilter-Rückstandes und Zurückwägen des Aschen-Rückstandes. Die Differenz gibt dann aber nur die Menge der unlöslichen organischen Stoffe, nicht aber die der unlöslichen unorganischen Bestandteile. Diese findet man dann in der Weise, daß man einen Teil der wässerigen Lösung eindampft, verascht und die Menge der gelösten Mineralstoffe bestimmt. Indem man diese von der Gesamtmenge der Mineralstoffe der ursprünglichen Stoffe abzieht, ergibt sich die Menge der unlöslichen Mineralstoffe, und indem man diese der Menge der unlöslichen organischen Stoffe zuzählt, erhält man die Gesamtmenge der in Wasser unlöslichen Stoffe, aus welchen man wie vorhin die Menge der gesamten gelösten Extraktivstoffe berechnet.

2. Bestimmung einzelner Bestandteile des wässerigen Auszuges. a) Bestimmung der löslichen Mineralstoffe. Der Trockenrückstand der direkten Trockenrückstandbestimmung oder ein anderer Teil der wässerigen Lösung (4—5 g Trockenrückstand entsprechend) wird nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nach S. 194 eingeäschert, die kohlenfreie Asche gewogen und hierin event. unter Anwendung von mehr Auszug eine weitere Bestimmung der einzelnen Mineralstoffe nach S. 200 unter 3 vorgenommen.

b) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffes und dessen Verbindungen. Ein aliquoter Teil des Auszuges (2—3 g Trockensubstanz entsprechend) wird in einem Kjeldahl-Verbrennungskolben unter Ansäuerung mit Schwefelsäure über kleiner Flamme bis auf 20—30 ccm eingekocht, darauf nach dem Erkalten mit 20 ccm Kjeldahl-Schwefelsäure versetzt und nach S. 137 weiter behandelt. Die Trennung und Bestimmung der einzelnen Stickstoff-Verbindungen erfolgt nach S. 213.

3. Bestimmung und Trennung der löslichen Kohlenhydrate. a) Trennung der Dextrine[1]) von den Zuckerarten. Ein aliquoter Teil, etwa 200 bis 500 ccm der nach S. 225 erhaltenen wässerigen Lösung,[2]) welche die Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate enthält, wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zum dicken Sirup eingedampft, dieser in 10 oder 20 ccm warmem Wasser gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich mit 100 bezw. 200 ccm Alkohol von 95 Vol.-% versetzt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag, welcher die Dextrine enthält, abgesetzt hat, filtriert man die fast klare alkoholische Lösung in eine Porzellanschale ab und wäscht den Rückstand in der ersten Schale unter Reiben mit einem Pistill mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol (hergestellt durch Vermischen von 1 Teil Wasser mit 10 Teilen Alkohol von 95 Vol.-%) aus. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Alkohols vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft, abermals mit 10 ccm Wasser gelöst und in derselben Weise nochmals mit Alkohol behandelt. Ebenso werden die ausgeschiedenen Dextrine wieder mit heißem Wasser von dem Filter in die Schale gelöst, auf 10—20 ccm eingedampft und nochmals wie oben gefällt.

---

[1]) Als „Dextrine" bezeichnet man diejenigen in kaltem Wasser löslichen, in etwa 90%-igem Alkohol aber unlöslichen Kohlenhydrate, welche nach der Inversion mit Salzsäure reduzierende Zuckerarten liefern, berechnet auf Glukose $\times$ 0,90.

[2]) Enthält die Lösung freie Säuren, so sind diese vorher mit Natriumkarbonat zu neutralisieren.

Unter Umständen erhält man eine bessere flockige Abscheidung der Dextrine, wenn man erst $^1/_5$—$^1/_4$ des nötigen Äthylalkohols an Methylalkohol zusetzt, z. B. die Zucker-Dextrinlösung (20 ccm) erst mit 40 ccm Methylalkohol und darauf mit 150—160 ccm Äthylalkohol vermischt.

Die alkoholischen Filtrate, welche die Zuckerarten enthalten, werden zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und behufs Bestimmung und Trennung der Zucker auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Der Rückstand der Alkohol-Fällung auf dem Filter und in den Schalen enthält die Dextrine. Man löst ihn in heißem Wasser und bestimmt die Dextrine, wie weiter unten angegeben ist.

Zu diesem Trennungs-Verfahren muß ausdrücklich bemerkt werden, daß es als ein genaues nicht angesehen werden kann; denn einerseits wird durch den Alkohol stets etwas Zucker mitgefällt, andererseits etwas Dextrin in Lösung gehalten. Wenn aber stets in derselben Weise gearbeitet wird, so fallen die Ergebnisse gleichmäßig aus und sind wenigstens miteinander vergleichbar.

b) Bestimmung der einzelnen Zuckerarten. Ein Teil der unter No. 1 erhaltenen alkoholischen Lösung dient nach Verjagung des Alkohols, oder wenn keine Dextrine vorhanden waren, die wässerige Lösung direkt zur Bestimmung der Zuckerarten:

α) auf chemischem Wege, wobei zu beachten ist, daß die wässerige Lösung der Zuckerarten zur Bestimmung mittels Fehlingscher Lösung wenn möglich nicht weniger als 0,5 %, keinenfalls aber mehr als 1 % Zucker enthalten darf.

1. Bestimmung der Fehlingsche Lösung direkt reduzierenden Zuckerarten (Glukose, Fruktose, Invertzucker, Maltose, Laktose usw.). Diese Bestimmung kann auf maß- und gewichtsanalytischem Wege geschehen.

a) Maßanalytisches Verfahren nach Fr. Soxhlet.[1]) Man bringt 25 ccm Kupferlösung und 25 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung (vergl. Lösungen No. 18 am Schluß) in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und setzt dann von der betreffenden Zuckerlösung so lange zu, bis nach einer der Zuckerart entsprechenden Kochdauer die Lösung nicht mehr blau ist. Die Kochdauer beträgt für Glukose, Invertzucker und Fruktose 2 Minuten, für Maltose 4 und für Laktose 6 Minuten. Auf diese Weise wird vorläufig ungefähr festgestellt, wieviel ccm der Zuckerlösung 50 ccm der Fehlingschen Lösung entsprechen, bezw. wieviel Prozent ungefähr die betreffende Zuckerlösung enthält. Durch Verdünnen oder Eindampfen muß darauf die Lösung ungefähr 1-prozentig gemacht werden. Ist dies geschehen, so erhitzt man wieder 50 ccm Fehlingsche Lösung zum Kochen und gibt nun von der auf etwa 1 % gestellten Zuckerlösung so viel zu, als der Menge entspricht, welche beim Vorversuch die Fehlingsche Lösung vollständig reduziert hatte. Es wird dann so lange gekocht, als für die betreffende Zuckerart erforderlich ist, worauf man die ganze Flüssigkeit auf ein großes, aber dichtes Faltenfilter gibt. Es muß beim Filtrieren vor allem darauf geachtet werden, daß nicht etwa Spuren des feinkörnigen Kupferoxyduls durch das Filter gehen; am besten überzeugt man sich davon, indem man das Filtrat einige Zeit stehen läßt und dann umschwenkt, durch welche Behandlung der Kupferoxydul-Niederschlag sich in der Mitte sammelt. Ist das Filtrat noch blau oder grünlich, so ist selbst-

[1]) Das maßanalytische Verfahren ist von Fehling eingeführt, von Fr. Soxhlet berichtigt und abgeändert worden. Vergl. Fr. Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie 1880, N. F. 21, 227.

verständlich noch Kupfer in Lösung und es bedarf keiner Prüfung. Ist das Filtrat dagegen gelb, so muß es auf Kupfer geprüft werden. Dies geschieht, indem man das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und mit frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung versetzt. Dunkle Rotfärbung zeigt eine größere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an; das Ausbleiben deutet auf eine vollständige Reduktion des Kupfers und damit auf einen Überschuß der Zuckerlösung hin. Um den Punkt zu finden, bei welchem die Zuckerlösung eben hinreicht, um sämtliches Kupfer auszufällen, muß nun mit der Titration so lange fortgefahren werden, bis von 2 aufeinander folgenden Titrationen die eine eben noch eine Spur Kupfer anzeigt, während die darauffolgende, mit einer um 0,1 ccm vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion ergibt. Die wahre, 50 ccm Fehlingsche Lösung genau reduzierende Menge der Zuckerlösung liegt mitten zwischen den zwei Ergebnissen. Die in der angewendeten Anzahl ccm der Zuckerlösung enthaltene Menge der betreffenden Zuckerart berechnet sich leicht aus den von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten gefundenen Reduktionswerten, wonach in etwa 1 %-igen Lösungen 50 ccm Fehlingsche Lösung entsprechen:

= 0,2365 g Glukose,
= 0,2470 „ Invertzucker,
= 0,2572 „ Fruktose,
= 0,3890 „ Maltose,
= 0,3380 „ kristallisierter Laktose.

Bei gefärbten Flüssigkeiten läßt sich im Filtrat der Eintritt der Reaktion mit Ferrocyankalium schlecht oder nicht erkennen. Soxhlet hat dafür folgendes Verfahren angegeben: Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Zuckerlösung versetzt, etwa 1 Minute lang gekocht und dann 3—4 Minuten stehen gelassen. Gießt man nun vorsichtig ab, so ist ein Niederschlag entweder sofort oder dann zu erkennen, wenn man mit einem um einen Glasstab gewickelten Stück Filtrierpapier über den Boden wischt, welches durch am Boden haftende Spuren Kupferoxydul rot gefärbt wird.

In einigen Fällen, wo der Zuckergehalt annähernd bekannt ist, kann man sich auch des Reischauerschen Titrationsverfahrens bedienen. Man gibt in 6 Proberöhrchen des sogenannten Reischauerschen Sternes, befestigt an einem Stativ mit Klemmvorrichtungen, je 5 ccm der Zuckerlösung, welche für diese Bestimmung nicht mehr als 0,58 g Glukose bezw. Maltose in 100 ccm enthalten darf, dazu 1, 2, 3, 4, 5 und 6 ccm der Fehlingschen Lösung, taucht den Stern in ein kochendes Wasserbad und läßt ihn 20 Minuten darin. Alsdann nimmt man heraus und sieht zu, wie die überstehende Flüssigkeit in den einzelnen Röhrchen gefärbt ist, blau, grün oder gelb usw., d. h. ob alles Kupfer ausgefällt ist oder nicht. Um sich sicher zu überzeugen, ob in der gelb erscheinenden Flüssigkeit eines Proberöhrchens noch Kupfer vorhanden ist oder nicht, filtriert man einen Teil ab und prüft das Filtrat mit Essigsäure und Ferrocyankalium; eine Rotfärbung gibt die Anwesenheit von Kupfer kund.

Hat man bei 2 aufeinander folgenden Proberöhrchen die An- und Abwesenheit von Kupfer festgestellt, so variiert man die Kupfermenge zwischen diesen um Zehntel ccm; waren die Endpunkte z. B. zwischen 3 (gelb bezw. kupferfrei) und 4 (grün bezw. kupferhaltig), so nimmt man 3,15, 3,40, 3,60, 3,75 und 3,90 ccm Fehlingsche Lösung; liegen die Endpunkte jetzt zwischen 3,40 und 3,60, so nimmt man bei einem 3.ten Versuch 3,45, 3,49, 3,51, 3,53, 3,55 und 3,57 ccm Fehlingsche Lösung; fallen die Endpunkte jetzt zwischen 3,51 und 3,55, so nimmt man hiervon das Mittel (3,53) an.

Nach K. Kruis entspricht:

	Glukose	Maltose
1 ccm Fehlingsche Lösung	= 5,57 mg	7,26 mg.
2 „ „ „	= 10,36 „	14,46 „
3 „ „ „	= 14,95 „	21,83 „
4 „ „ „	= 19,57 „	29,32 „
5 „ „ „	= 24,26 „	36,82 „
6 „ „ „	= 28,97 „	44,36 „

b) Gewichtsanalytisches Verfahren. Die gewichtsanalytische Bestimmung ist zuerst von E. Meißl, später von F. Allihn[1]) für Glukose ausgearbeitet und ferner auch auf die Bestimmung des Invertzuckers, der Maltose, der Laktose und der Fruktose angewendet worden. Für die betreffenden Zuckerarten haben Meißl, Wein, Soxhlet und Lehmann Tabellen angefertigt. Es sind für jede Zuckerart Lösungen von bestimmten Verdünnungen und von bestimmter Menge notwendig; gemeinsam ist allen die Art der Ausführung. Diese ist folgende: Man erhitzt die Fehlingsche Lösung bezw. deren Verdünnung in einer Porzellanschale, besser in einer Porzellanhenkelschale, zum Kochen, trägt mit einer Pipette die vorgeschriebene Menge der Zuckerlösung ein und kocht dann so lange weiter, als es für die betreffende Zuckerart vorgeschrieben ist, worauf sofort filtriert wird. Zum Filtrieren bedient man sich eines Soxhletschen Asbestfilterröhrchens (vergl. Fig. 37). Dieses stellt man her, indem man ein etwa 10 cm langes Stück Verbrennungsrohr an dem einen Ende etwa zur halben Stärke auszieht. In den Hals bringt man dann einen kurzen Pfropfen von Glaswolle und darauf weichen, mit Natronlauge und Salpetersäure behandelten, gut ausgewaschenen Asbest. Dieser darf weder zu locker noch zu fest angedrückt sein, da im ersteren Falle Kupferoxydul mit durchgerissen wird, in anderem Falle das Filter zu langsam filtriert. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Asbest wird mit Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen und zum Schluß das Röhrchen samt Asbest unter Durchsaugen von Luft ausgeglüht. Es ist damit für den Gebrauch fertig und wird nach jedesmaliger Benutzung dadurch wieder gebrauchsfähig gemacht, daß man es mit Salpetersäure, dann mit heißem Wasser, Alkohol und Äther auswäscht und wieder trocknet. Das ausgeglühte und im Exsikkator erkaltete Röhrchen wird vor dem jedesmaligen Gebrauch gewogen.



Fig. 37. Vorrichtung für Zuckerbestimmung.

Beim Filtrieren setzt man mittels eines Korkes ein Trichterchen auf das Rohr und gibt vorerst etwas heißes Wasser auf das Asbestfilter und dann die Flüssigkeit mit dem Kupferoxydul. Die letzten Reste des Niederschlages werden mit einem Federchen und heißem Wasser nachgespült, mehreremale mit heißem Wasser nachgewaschen, darauf mit Alkohol und zuletzt mit Äther die größte Menge des Wassers entfernt. Nach vollständigem Trocknen verbindet man das Röhrchen so mit einem Wasserstoff-Entwickelungs-Apparat, daß das getrocknete Wasserstoffgas durch ein am oberen Ende des Filterröhrchens mittels eines gut schließenden Korkes auf-

[1]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 3, 230, und Zeitschr. f. anal. Chemie 1879, 18, 348 und 1881, 20, 434, ferner ausführlich in Journ. f. prakt. Chemie 1880, N. F., 22, 46.

sitzendes engeres Röhrchen eintritt und durch das schräg nach abwärts geneigte Filterröhrchen hindurchgeht. Nach einiger Zeit, wenn die Luft ausgetrieben ist, erhitzt man den Asbestpfropfen mäßig, worauf die Reduktion des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer stattfindet. Sind die bei der Reduktion auftretenden Wassertropfen verdampft und ist sämtliches Kupfer mattrot, so läßt man im Wasserstoffstrome erkalten und wägt dann sogleich. Die Gewichtszunahme ergibt die Menge des Kupfers; die diesem entsprechende Menge der betreffenden Zuckerart findet man in den zugehörigen Tabellen angegeben.

Die Reduktion des Kupferoxyduls zu Kupfer im Wasserstoffstrom wird jedoch jetzt meistens, weil zu lästig, nicht mehr vorgenommen, sondern das Kupferoxydul in bequemerer Weise durch einen trocknen, d. h. mittels konzentrierter Schwefelsäure gewaschenen Luftstromes unter Erhitzen des Filterröhrchens in Kupferoxyd übergeführt und dieses gewogen. 1 Tl. CuO = 0,799 Tle. Cu. Vergl. auch Tabelle III am Schluß.

Die für die gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen notwendigen Lösungen sind im allgemeinen dieselben, wie sie bei dem maßanalytischen Verfahren (unter Lösungen No. 18) angegeben sind, doch hat für die Bestimmung der Glukose Allihn eine andere Zusammensetzung der Seignettesalzlösung vorgeschrieben.

aa) Bestimmung der Glukose nach Meißl und Allihn:

30 ccm Kupfersulfatlösung,
30 ccm Seignettesalzlösung (173 g Seignettesalz + 125 g Kalihydrat zu 500 ccm gelöst) und
60 ccm Wasser werden zum Kochen erhitzt, sodann
25 ccm der nicht mehr als 1 %-igen Zuckerlösung zugesetzt und noch weitere 2 Minuten im Kochen erhalten.
(Siehe Tabelle No. IV am Schluß.)

bb) Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meißl:

25 ccm Kupfersulfatlösung,
25 ccm Seignettesalz-Natronlauge (nach Soxhlet) und so viel ccm Invertzuckerlösung, als im Höchstbetrage 0,245 g Invertzucker entsprechen, und das Ganze auf 100 ccm gebracht. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird weitere 2 Minuten im Sieden erhalten.
(Siehe Tabelle No. Va u. Vb am Schluß.)

cc) Bestimmung der Maltose nach E. Wein:

25 ccm Kupfersulfatlösung,
25 ccm Seignettesalz-Natronlauge (nach Soxhlet) und
25 ccm der nicht mehr als 1 %-igen Zuckerlösung kalt gemischt, zum Kochen erhitzt und 4 Minuten im Kochen erhalten.
(Siehe Tabellen No. VI am Schluß.)

dd) Bestimmung der Laktose nach Fr. Soxhlet:

25 ccm Kupfersulfatlösung,
25 ccm Seignettesalzlösung (nach Soxhlet),
100 ccm einer verdünnten Milchflüssigkeit (25 ccm Milch mit 400 ccm Wasser verdünnt, nach Ritthausen gefällt, auf 500 ccm aufgefüllt, filtriert, von dem Filtrat 100 ccm) zum Sieden erhitzt und 6 Minuten im Sieden erhalten.
(Siehe Tabelle No. VIII am Schluß.)

ee) Bestimmung der Pentosen:

35 ccm Kupfersulfatlösung,
35 ccm Seignettesalz-Natronlauge,
25 ccm einer 1/4 bis 1 %-igen Pentosenlösung 4 Minuten lang erhitzt und davon 3 Minuten im Kochen.

In Lösungen von 0,25—1,0 % Pentosen reduziert hierbei nach W. E. Stone[1]) 1 mg Arabinose 1,9—2,0 mg, 1 mg Xylose 1,86—1,96 mg Kupfer. Weiser und Zaitschek[2]) erhielten wesentlich andere Reduktionswerte; sie wendeten aber eine Lösung wie Meißl-Allihn für die Glukose-Bestimmung an und kochten bezw. erhitzten die 145 ccm betragende Lösung nach dem Vorschlage Pflügers **30 Minuten** im siedenden Wasserbade. Sie fanden für die Reduktionsfähigkeit der Arabinose und Xylose folgende Werte:

Arabinose:				Xylose:			
Reduziertes Kupfer mg	Arabinose mg	1 mg Cu entspricht Arabinose mg	Eine der Arabinose gleiche Menge Glukose reduziert Cu mg	Reduziertes Kupfer mg	Xylose mg	1 mg Cu entspricht Xylose mg	Eine der Xylose gleiche Menge Glukose reduziert Cu mg
27,8	11,3	0,396	31,4	32,1	11,2	0,349	31,1
52,1	22,6	0,434	55,0	57,5	22,4	0,390	54,6
76,4	35,6	0,463	81,6	79,6	33,6	0,423	77,5
99,4	45,2	0,453	101,4	102,2	44,9	0,439	100,4
193,1	90,5	0,468	193,4	123,8	56,1	0,453	123,2
215,5	101,8	0,472	216,1	171,4	78,5	0,458	168,9
234,1	111,2	0,475	234,5	184,4	85,0	0,461	182,0
237,2	113,2	0,477	238,4	194,3	89,7	0,462	191,5
254,6	122,8	0,482	257,5	216,1	100,9	0,467	214,2
278,5	134,3	0,482	279,4	226,6	106,2	0,468	224,6
314,2	153,5	0,488	315,2	239,3	112,2	0,469	236,3
357,2	178,0	0,498	357,9	308,8	148,7	0,482	306,5
368,0	184,2	0,500	368,2	346,2	170,0	0,491	344,0
392,9	200,2	0,501	394,9	384,0	191,2	0,502	379,9
417,5	214,9	0,515	417,9	420,7	212,4	0,505	414,4

Hiernach reduziert die Arabinose etwas schwächer, die Xylose etwas stärker als Glukose; der Reduktionswert eines Gemisches von Arabinose und Xylose kann daher gleich dem Reduktionswert von Glukose gesetzt werden. Sind in einem Zucker-Gemisch von Hexosen auch Pentosen vorhanden, so kann man durch Destillation eines besonderen Teiles der Zuckerlösung mit Salzsäure von 1,06 spez. Gewicht (vergl. Bestimmung der Pentosane weiter unten S. 243) das Furfurol und damit (nach Tabelle X am Schluß) die Pentosen (Arabinose + Xylose) bestimmen und daraus die den letzteren entsprechende Kupfermenge (= Reduktionswert der Glukose) berechnen, und wenn diese von der ganzen Menge reduzierten Kupfers abgezogen wird, erhält man die der Glukose allein entsprechende Kupfermenge. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß auch die Hexosen (Glukose, Saccharose) nach Tollens bei der Destillation Furfurol liefern, z. B. reine Glukoselösungen 0,36 % Furfurol oder 0,65 % Pentosen. Diese Menge muß daher von der gefundenen Pentosenmenge abgezogen und der Rest erst auf den Reduktionswert der Glukose umgerechnet werden.

Beispiel: Angenommen, 3,0 g Hafer werden (vergl. unter „Stärke") im Autoklaven bei 3 Atmosphären Druck aufgeschlossen, die Lösung filtriert, mit 20 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gewicht (für 200 ccm Lösung) 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Lösung auf 500 ccm gebracht; 50 ccm der Lösung sollen 296,4 mg Cu reduzieren = 142,4 mg Glukose; weitere 50 ccm der Lösung sollen 8,4 mg Pentosen liefern. Da das aus 142,4 mg Glukose gebildete Furfurol, auf Pentosen umgerechnet, 1,0 mg beträgt, so ist der tatsächliche Pentosengehalt der Lösung 8,4 — 1,0 = 7,4, also der wahre Gehalt an Glukose

[1]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1890, **23**, 3795.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1903, 58, 219.

142,4 — 7,4 = 135,0 mg, und diese mit 0,9 multipliziert, liefert erst den der Glukose entsprechenden Stärkewert.

J. Kjeldahl[1]) macht darauf aufmerksam, daß auf die Ausfällung des Kupferoxyduls der Zutritt der Luft in höherem Maße während des Kochens als während des Filtrierens von Einfluß ist, indem um so weniger Kupfer ausfällt, d. h. also um so mehr oxydiert wird, mit je mehr Luft die Flüssigkeit während des Kochens in Berührung kommt. Kjeldahl schlägt daher vor, das Kochen der Kupfer- und Zuckerlösung in einem Erlenmeyer-Kolben im Wasserstoffstrome vorzunehmen. Als Kochdauer hat er 20 Minuten angewendet, und weil die so erhaltenen Ergebnisse nicht mit den nach vorstehenden Verfahren ermittelten Ergebnissen übereinstimmen, so hat Kjeldahl neue Tabellen entworfen (vergl. Tabelle IX am Schluß).

2. Bestimmung der Saccharose. Zur Bestimmung mittels Fehlingscher Lösung wird die Saccharose durch Inversion mittels Salzsäure oder Invertase (siehe unter „Darstellung der Lösungen" 21 b) in Invertzucker übergeführt.

a) Bei Anwendung des gewichtsanalytischen Verfahrens ist darauf zu achten, daß die Invertzuckerlösung in 50 ccm nicht über 0,245 g Invertzucker entsprechend 0,233 g Saccharose enthalten darf. Man verfährt daher am besten folgendermaßen: 100 ccm der (nicht über) 1 $^0/_0$-igen Saccharoselösung erwärmt man in einem 250 ccm-Kolben $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade mit 30 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, setzt nach dem Abkühlen ebensoviel ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge hinzu und füllt auf 250 ccm mit Wasser auf. Von dieser Lösung[2]) verwendet man 50 ccm (= 0,21 g Invertzucker bei 1 $^0/_0$-iger Saccharoselösung) zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meißl. Man zieht von der erhaltenen Kupfermenge die zuerst für die direkt reduzierenden Zuckerarten gefundene Kupfermenge ab, sucht die dem als Rest verbleibenden Kupfer entsprechende Menge Invertzucker nach der Tabelle No. Va bezw. Vb am Schluß auf und erhält durch Multiplikation der gefundenen Menge Invertzucker mit 0,95 die Menge der vorhandenen Saccharose. Oder man bestimmt nach der Tabelle die gesamte Invertzuckermenge, zieht davon die vor der Inversion gefundene Invertzuckermenge ab und rechnet die Differenz durch Multiplikation mit 0,95 auf Saccharose um. Letzteres Verfahren ist das richtigere.

b) Bei Anwendung des maßanalytischen Verfahrens nach Fr. Soxhlet erhitzt man nicht über 9,5 g Saccharose in 700 ccm Wasser mit 100 ccm $^1/_5$ Normalsäure $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbade. Darauf wird rasch abgekühlt, mit titrierter Natronlauge genau neutralisiert und auf 1000 ccm aufgefüllt. Man hat dann eine weniger als 1 $^0/_0$-ige Invertzuckerlösung und verfährt nach S. 227.

c) **Bestimmung der Dextrine.** Die Dextrine werden durch Hydrolyse mit Salzsäure in Glukose übergeführt und diese wird entweder maßanalytisch nach Fr. Soxhlet oder gewichtsanalytisch nach Meißl-Allihn bestimmt.

Bei der Herstellung der Glukoselösung aus den zu bestimmenden Dextrinen löst man diese in etwa 200 ccm Wasser und erwärmt drei Proben Lösung mit 20 ccm Salzsäure (von 1,125 spezifischem Gewicht) 1, 2 und 3 Stunden lang im kochenden Wasserbade am Rückflußkühler. Darauf wird jedesmal rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert oder wenigstens bis zu nur schwach saurer Reaktion versetzt und so weit verdünnt, daß die Lösung höchstens 1 $^0/_0$ Glukose enthält.

---

[1]) Nach Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 4, 1, in Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, 35, 344.

[2]) Wenn die Lösung einen flockigen Niederschlag enthält, ist sie durch ein trocknes Filter vorher zu filtrieren.

In 25 ccm dieser Lösungen wird der Zucker nach Meißl und Allihn (S. 230) gewichtsanalytisch oder nach Fr. Soxhlet (S. 227) maßanalytisch bestimmt.

In beiden Fällen erhält man aus der gefundenen Menge Glukose durch Multiplikation mit 0,90 die Menge der vorhandenen Dextrine (vergl. auch Tabelle VII am Schluß).

Das höchste Ergebnis der drei (1, 2 und 3 Stunden lang gekochten) Lösungen wird als das richtige angenommen; in der Regel wird man nur die 3 Stunden lang erwärmte Lösung zu untersuchen haben.

β) Bestimmung der Zuckerarten durch Polarisation. Das polarimetrische Verfahren der Zuckerbestimmung findet vorwiegend nur Anwendung bei Bestimmung der Saccharose, ferner auch zur Bestimmung der Glukose. Es ist natürlich nur dann anwendbar, wenn keine sonstigen optisch aktiven Verbindungen in der Lösung vorhanden sind.

Als Polarisationsapparate sind in analytischen Laboratorien vorwiegend die Polarisationsapparate von Mitscherlich, Laurent und Wild mit Kreisgradteilung (Halbschattenapparate) in Gebrauch, während die Farbenapparate von Soleil-Ventzke-Scheibler und Soleil-Dubosq und der Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch mit Zuckerskala vorwiegend in der Fabrikpraxis in Gebrauch sind.

Als Lichtquelle dient bei den Halbschattenapparaten eine Natriumflamme oder Auer-Licht, bei den Farbenapparaten eine gewöhnliche Gasflamme. Die Polarisation nimmt man durchweg bei 17,5° vor.

1. Bestimmung der Saccharose. Die spezifische Drehung der Saccharose beträgt bei 17,5° = + 66,5°. Polarisiert man eine Saccharoselösung im 200 mm-Rohr bei 17,5°, so entspricht 1° Drehung im Polarisationsapparate von:

	Saccharose in 100 ccm g
Mitscherlich, Laurent, Schmidt u. Hänsch, Wild mit Kreisgradteilung	0,75
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Hänsch mit Zuckerskala . .	0,26048
Soleil-Dubosq mit Zuckerskala	0,16350.

In der Praxis verfährt man bei der Bestimmung der Saccharose jedoch meist so, daß man diejenige für jeden Apparat bestimmte Menge Rohsubstanz (das „Normalgewicht") abwiegt, welche zu 100 ccm mit Wasser gelöst, direkt den Prozentgehalt an Saccharose abzulesen gestattet, und diese Lösung polarisiert.

Das Normalgewicht beträgt für 100 ccm Lösung für den Polarisationsapparat von:

Mitscherlich, Laurent, Schmidt u. Hänsch, Wild mit Kreisgradteilung	75,000 g.
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Hänsch mit Zuckerskala .	26,048 „
Soleil-Dubosq	16,350 „

Polarisiert man diese Lösungen im 200 mm-Rohr, so bedeutet 1° Drehung 1 % Saccharose; nur bei den Apparaten mit Kreisgradteilung würde eine Lösung, welche 75 g Saccharose in 100 ccm Lösung enthält, zu konzentriert sein, man verwendet daher Lösungen, welche nur 15 g Substanz in 100 ccm Lösung enthalten; man muß daher die gefundenen Grade mit 5 multiplizieren.

2. Bestimmung der Glukose. Bei verdünnten (bis zu 14 g wasserfreie Glukose in 100 ccm enthaltenden) Glukoselösungen beträgt die spezifische Drehung der Glukose + 53°, während sie bei konzentrierteren Lösungen nicht unerheblich größer ist.

Da die krystallisierte Glukose Birotation zeigt, so darf die Polarisation erst nach 24-stündigem Stehen in der Kälte oder nach $^1/_4$-stündigem Erwärmen auf 100° vorgenommen werden.

Verwendet man zur Polarisation Glukose-Lösungen, welche bis zu 14 g wasserfreie Glukose in 100 ccm enthalten, so entspricht 1° Drehung im 200 mm-Rohr im Polarisationsapparate von:

	Glukose in 100 ccm Lösung g
Mitscherlich, Schmidt u. Hänsch, Wild u. Laurent mit Kreisgradteilung	0,9434
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt u. Hänsch mit Zuckerskala . . .	0,3268
Soleil-Dubosq mit Zuckerskala	0,2051.

γ) *Trennung der einzelnen Zuckerarten voneinander.* Für die Trennung der einzelnen Zuckerarten voneinander können folgende Verfahren dienen:

1. Titrimetrisch oder gewichtsanalytisch. a) Verfahren von Fr. Soxhlet. Um zwei Zuckerarten nebeneinander zu bestimmen oder die Identität einer Zuckerart mit einer bekannten festzustellen, bedient man sich der Eigenschaft der Zuckerarten, Fehlingsche Kupferlösung und Sachssesche Quecksilberlösung in verschiedenen, aber unter gleichen Arbeitsbedingungen gleichbleibenden Verhältnissen zu reduzieren. Die Ausführung der Zuckerbestimmung mittels Fehlingscher Kupfer- und Sachssescher Quecksilberlösung geschieht auf maßanalytischem Wege. (Über die Darstellung der Lösungen vergl. Lösungen No. 18 u. 19.)

Für die Berechnung der Mengen der vorhandenen Zuckerarten hat Fr. Soxhlet gefunden, daß je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1 %-igen Lösungen die in nachfolgender Tabelle angegebenen Mengen Fehlingscher und Sachssescher Lösung reduziert, bezw. daß 100 ccm der letzteren (unverdünnt) durch die daselbst angegebenen Zuckermengen in 1 %-igen Lösungen reduziert werden.

Zuckerart:	1 g Zucker in 1%-iger Lösung reduziert: Fehlingsche Lösung ccm	Sachssesche Lösung ccm	100 ccm der Lösungen von Fehling | Sachsse werden reduziert in 1 proz. Lösung durch: Fehling mg	Sachsse mg
Glukose (Traubenzucker)	210,4	302,5	475,3	330,5
Invertzucker	202,4	376,0	494,1	266,0
Fruktose	194,4	449,5	514,4	222,5
Laktose	148,0	214,5	675,7	466,0
Desgl. (nach der Inversion)	202,4	257,7	494,1	388,0
Galaktose	196,0	226,0	510,2	442,0
Maltose	128,4	197,6	778,8	506,0

Wenn man Zuckerlösungen von 1 % Gehalt an zwei verschiedenen Zuckerarten, z. B. an Glukose (durch Hydrolyse von Dextrin erhalten) und an Invertzucker (durch Inversion von Saccharose erhalten) einerseits mit Fehlingscher Kupferlösung, andererseits mit Sachssescher Quecksilberlösung, wie vorstehend angegeben ist, titriert, so berechnet sich der Gehalt an Glukose und Invertzucker aus den beiden Gleichungen:

$$ax + by = F \text{ und } cx + dy = S,$$

worin bedeutet:

a die Anzahl der ccm Fehlingscher Lösung, welche durch 1 g Glukose reduziert werden,

b die Anzahl der ccm Fehlingscher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,

c die Anzahl der ccm Sachssescher Lösung, welche durch 1 g Glukose reduziert werden,
d die Anzahl der ccm Sachssescher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,
F die Anzahl der für 1 Volumen der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Fehlingscher Lösung,
S die Anzahl der für 1 Volumen der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Sachssescher Lösung,
x die Menge der gesuchten Glukose in Gramm, enthalten in 1 Volumen (100 ccm) der Zuckerlösung,
y die Menge des gesuchten Invertzuckers in Gramm, enthalten in 1 Volumen (100 ccm) der Zuckerlösung.

Handelt es sich also um Bestimmung von Glukose und Invertzucker nebeneinander, so würden die angegebenen Formeln lauten:

$$210{,}4\ x + 202{,}4\ y = F,$$
$$302{,}5\ x + 376{,}0\ y = S.$$

Hieraus berechnet man die vorhandenen Glukose- und Invertzuckermengen in bekannter Weise.

b) Verfahren von J. Kjeldahl. Statt des vorstehenden Verfahrens kann man sich auch des von J. Kjeldahl[1]) angegebenen Verfahrens bedienen, welches darauf beruht, daß man zunächst das Reduktionsvermögen gegen eine geringe Menge (etwa 15 ccm) Fehlingscher Lösung feststellt und alsdann unter Anwendung einer vielfachen (n) Menge Zuckerlösung eine Bestimmung unter Benutzung von 50 oder 100 ccm Fehlingscher Lösung ausführt.

Kjeldahl führt aber die gewichtsanalytische Bestimmung anders als vorstehend aus und hat infolgedessen auch andere Tabellen (vergl. Tabelle IX am Schluß) für die Berechnungen aufgestellt. Das Verfahren ist folgendes:

In einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 150 ccm Inhalt bringt man zunächst die nötige Menge Fehlingscher Lösung[2]) — meistens 30 oder 50 ccm, nur bei sehr verdünnten Zuckerlösungen 15 ccm — fügt dann die gemessene Zuckerlösung hinzu, verdünnt auf genau 100 ccm, leitet einen Strom von Wasserstoff durch die Flüssigkeit und erhitzt während genau 20 Minuten auf dem kochenden Wasserbade. Die Filtration und Wägung des gebildeten Kupferoxyduls geschieht wie üblich.

Die Tabelle No. IX am Schluß gibt an, wieviel der einzelnen Zuckerarten (Glukose, Fruktose, Galaktose, Arabinose, Laktose und Maltose) unter vorstehender Arbeitsweise je 1 mg Kupfer entspricht.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, **35**, 345 bezw. 347.

[2]) Die Fehlingsche Lösung hat die übliche Konzentration, nämlich 34,639 g Kupfersulfat, 65 g Natronhydrat und 173 g Seignettesalz, jedoch hebt der Verfasser alle 3 Lösungen, auch die Seignettesalzlösung, für sich getrennt auf. Um stets die oben geforderte Flüssigkeitsmenge von 100 ccm einhalten zu können, stellt Kjeldahl 2 Kupferlösungen und 2 Natronlaugen her. Die Kupferlösung A enthält $2 \times 34{,}639 = 69{,}278$ g $CuSO_4 + 5\,H_2O$, die Kupferlösung B $4 \times 34{,}639 = 138{,}556$ g $CuSO_4 + 5\,H_2O$ in 1 l; ebenso die Lauge A $= 2 \times 65 = 130$ g reines Natriumhydroxyd, die Lauge B $4 \times 65 = 260$ g Natriumhydroxyd in 1 l (durch Titration bestimmt).

Um aus diesen Lösungen 15, 30, 50, 75 oder 100 ccm entsprechende Lösungen zu erhalten, löst man 2,6 g, 5,2 g, 8,65 g, 13,0 g oder 17,3 g reines Seignettesalz mit Hilfe von 7,5, 15,0, 25,0, 37,5 oder 50 ccm der Lauge A oder je der Hälfte der Lauge B und fügt die gleichen Volumina der entsprechenden Zuckerlösungen hinzu.

Die Bestimmung der einzelnen Zuckerarten nebeneinander geschieht in der vorstehenden Weise, die Berechnung z. B. für ein Gemisch von Glukose und Fruktose durch folgende Formeln:

$$x = \frac{nl - L}{n\left(\frac{l}{d} - \frac{L}{D}\right)} \qquad y = \frac{nd - D}{n\left(\frac{d}{l} - \frac{D}{L}\right)}$$

und hieraus:

$$p = \frac{p}{d}x + \frac{p}{l}y \qquad P = \frac{P}{D}nx + \frac{P}{L}ny,$$

worin bedeutet:

n = vielfache Menge der Zuckerlösung,
p = reduziertes Kupfer bei Anwendung von wenig (z. B. 15 ccm) Fehlingscher Lösung und Zuckerlösung,
P = reduziertes Kupfer bei Anwendung von mehr Fehlingscher und mehr Zuckerlösung,
d = Glukosemenge für p reduziertes Kupfer,
D = Glukosemenge für P reduziertes Kupfer,
l = Fruktosemenge für p reduziertes Kupfer,
L = Fruktosemenge für P reduziertes Kupfer,
x = gesuchte Menge Glukose,
y = gesuchte Menge Fruktose.

2. Bestimmung der Glukose und Fruktose durch Reduktion und Polarisation. Das frühere Verfahren von C. Neubauer wird zweckmäßig durch das Verfahren von Halenke und Möslinger[1]) ersetzt. Ein abgemessener Teil der Zuckerlösung wird mit geeigneten Klärmitteln (Bleiazetat usw.) geklärt und das Filtrat unter Berücksichtigung der Verdünnung durch das Klärmittel bei 15° polarisiert. In einem anderen Teil des Filtrats bestimmt man nach Entfernung der störenden Bestandteile von dem Klärmittel — also bei Anwendung von Bleiazetat durch Zusatz einer überschüssigen Menge schwefelsauren Natriums (etwa 5 ccm gesättigte Lösung auf 20 ccm Zuckerlösung) und nach Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaktion — den Gesamtzucker als Invertzucker nach Meißl (vergl. S. 230). Da nach den Untersuchungen von Gubbe[2]) und Ost[3]) der spezifische Drehungswinkel (α_D) bei 15° in ungefähr 10%-iger Lösung für Glukose = 52,5°, für Fruktose = — 95,5° ist, so berechnet sich, wenn für 100 ccm Zuckerlösung: d = Glukose, l = Fruktose, s = Gesamtzucker, (α) = Drehungsgrade einschließlich Vorzeichen bei 15° und im 100 mm-Rohr bedeutet, nach der Gleichung:

$$(\alpha) = -0{,}955\,l + 0{,}525\,d$$

oder, weil d = s — l und l = s — d ist,

$$l = \frac{0{,}525\,s - (\alpha)^{4)}}{1{,}48} \text{ und } d = \frac{0{,}955\,s + (\alpha)^{4)}}{1{,}48} \text{ oder } d = s - l.$$

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, **34**, 263.

[2]) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1884, **17**, 2297.

[3]) Ebenda 1891, **24**, 1636.

[4]) Wenn (α), wie in den meisten Fällen, negativ ist (Linksdrehung), so wird in der ersten Gleichung für Berechnung der Fruktose (l) $-(-\alpha) = +\alpha$, d. h. man muß zu dem Produkt 0,525 s die Linksdrehungsgrade hinzuaddieren, in der letzten Gleichung für Berechnung von d dagegen von dem Produkt 0,955 s abziehen, weil $+(-\alpha) = -\alpha$ ist.

Ist (α) dagegen positiv (Rechtsdrehung), so müssen umgekehrt für die Berechnung von l die Drehungsgrade abgezogen werden, weil $-(+\alpha) = -\alpha$ ist, für Berechnung von d dagegen hinzuaddiert werden.

Da in den Laboratorien das Arbeiten bei 15° mit Schwierigkeiten verbunden ist, so kann man nach dem Vorschlage von W. Fresenius auch eine Polarisationstemperatur von 20° wählen; es ändert sich dann aber unter Berücksichtigung der Drehungsänderung mit steigender Temperatur die angegebene Formel für die Berechnung der Glukose und Fruktose in:

$$l = \frac{0{,}525\,s - (\alpha)}{1{,}455} \text{ und } d = \frac{0{,}955\,s + (\alpha)}{1{,}455} \text{ oder } d = s - l.$$

Dieses Verfahren geht von der Voraussetzung aus, daß der Gesamtzucker bekannt ist, was aber nicht zutrifft, weil von vornherein nicht feststeht, in welchem Verhältnis Glukose und Fruktose vorhanden sind, beide aber, wie vorhin gezeigt ist, Fehlingsche Lösung in verschiedenem Grade reduzieren. Wenn aber der Gesamtzucker als Invertzucker berechnet wird und die Mengen Glukose und Fruktose nicht sehr weit voneinander abweichen, so ist der Fehler meist nicht groß und kann das schnell auszuführende Verfahren zur annähernden Ermittelung dienen, während die vorhin erwähnten Titrationsverfahren sichere Ergebnisse liefern können.

3. Bestimmung von Saccharose, Glukose, Fruktose, Maltose, Isomaltose, Pentosen und Dextrin nebeneinander. Bei gleichzeitiger Anwesenheit dieser Zuckerarten und des Dextrins bestimmt man:

a) Das gesamte Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung:
  α) in der Lösung direkt,
  β) nach der Inversion mit Invertin (bei 50—55°),
  γ) in dem Gärrückstande nach dem Vergären mit einer geeigneten, d. h. Maltose nicht vergärenden, reingezüchteten Weinhefe direkt,
  δ) in dem nach γ erhaltenen Gärrückstande nach der Inversion mit Salzsäure nach Sachsse mit 1, 2 und 3 Stunden Kochdauer.

b) Die Dextrine durch Alkoholfällung in der ursprünglichen Lösung.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich:

1. die Saccharose aus der Differenz von α und β,
2. die Summe von Glukose und Fruktose aus der Differenz von α und γ,
3. die Summe von Maltose und Isomaltose aus der Differenz von δ und b,
4. über die Bestimmung von Pentosen in einem Gemisch mit Hexosen vergl. S. 231,
5. der Gehalt an Dextrinen aus b.

Sind einzelne der angeführten Zuckerarten nicht zugegen, so können unter Umständen Vereinfachungen eintreten.

Aus dieser Übersicht ergibt sich keine Trennung von Maltose und Isomaltose und keine Trennung von Glukose und Invertzucker; auch ist keine Rücksicht genommen auf den Einfluß, den die Gegenwart von Saccharose auf das Reduktionsvermögen anderer Zuckerarten ausübt.

Eine wertvolle Ergänzung der gewichtsanalytischen Bestimmungen ergibt sich unter Umständen durch Heranziehung der polarimetrischen Zuckerbestimmung in den verschiedenen, bei dem beschriebenen Gang in Betracht kommenden Flüssigkeiten.

Wenn demnach die Werte auch nur annähernde sind, so ist doch in allen Fällen, in welchen Malzextrakt oder Stärkezuckersirup, bezw. Most und Süßweine in Frage kommen, ein Bedürfnis für eine solche Trennung der Zuckerarten vorhanden, und für die meisten Fragen genügt die nach vorstehendem Verfahren zu erzielende Genauigkeit.

E. Prior[1]) hofft durch Anwendung verschiedener Hefen eine Trennung der Zuckerarten und Dextrine erreichen zu können; so vergärt:

a) Saccharomyces Marxianus Saccharose, Glukose und Fruktose, aber keine Maltose.

b) Saccharomyces octosporus Maltose, Glukose und Fruktose, jedoch keine Saccharose.

c) Saccharomyces apiculatus Glukose und Fruktose, jedoch keine Saccharose und Maltose.

d) Die meisten Oberhefen, welche Invertase ausscheiden, zerlegen die Melitriose in Fruktose und Melibiose, vergären erstere, aber nicht die Melibiose. Die Unterhefen dagegen, welche neben Invertase auch Melibiase ausscheiden, zerlegen auch die Melibiose in Galaktose und Glukose, vergären also die Melitriose vollständig.

e) Die Unterhefen vom Typus Saaz und Typus Frohberg vergären alle Zuckerarten, erstere die Dextrine so gut wie gar nicht, letztere gewisse Dextrine etwas.

f) Die Hefe Logos vergärt die dem Zucker nahestehenden Dextrine vollständig, andere dagegen nicht.

Da der Vorschlag bis jetzt noch keine bestimmte Form angenommen hat, sei nur auf die Abhandlung verwiesen.

4. Bestimmung der Stärke. Als „Stärke“ bezeichnen wir diejenigen Kohlenhydrate, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf löslich gemacht werden und nach der Hydrolyse Fehlingsche Lösung reduzieren. Da das Umwandlungserzeugnis der Stärke Glukose ist, wird der Reduktionswert der Zuckerlösung nach Fr. Soxhlet oder Meißl-Allihn ermittelt und auf Glukose berechnet, deren Menge mit 0,9 multipliziert die vorhandene Stärkemenge ergibt (vergl. auch Tabelle VII am Schluß).

Dieser Begriff von Stärke ist, wie C. J. Lintner[2]) hervorhebt, nicht zutreffend, weil je nach der Art des Bestimmungsverfahrens (ob durch Diastase, kürzeres oder längeres Dämpfen mit und ohne Zusatz von Säure usw.) Differenzen bis zu 6 % erhalten werden; wenn man aber in den Stärkeaufschließungen die Pentosane bestimmt und diese von den gefundenen Mengen Stärke abzieht, sollen die Werte noch nicht um 1 % abweichen (vergl. S. 231).

Ohne Berücksichtigung dieses Umstandes erhält man daher nach keinem der Untersuchungsverfahren den wahren Stärkegehalt, sondern nur mehr oder weniger den Stärkewert. Dieses trifft am meisten die Verfahren, bei welchen die Substanz direkt mit unorganischen Säuren gekocht und in der Lösung der gebildete Zucker bestimmt wird.[3]) In solchem Falle kann man nur von „in Zucker überführbaren Stoffen“, nicht aber von Stärke sprechen. Aus dem Grunde muß bei Mitteilung von Stärkegehaltszahlen das Bestimmungs-Verfahren immer angegeben werden.

Für technische wie wissenschaftliche Zwecke sind folgende Verfahren am meisten in Gebrauch:

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1903, 6, 916.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 725.

[3]) Nach einem solchen Verfahren (von Liebermann, vergl. Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke, Berlin 1897, 491) werden z. B. 10 g fein gepulverte Substanz mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure $2^1/_2$ Stunden im Wasserbade erhitzt, annähernd mit Natronlauge neutralisiert, auf 1000 ccm aufgefüllt und in 25 ccm die Glukose mit Fehlingscher Lösung bestimmt.

a) Das Diastase-Verfahren verbunden mit Hydrolyse durch Salzsäure nach M. Märcker.[1]) M. Märcker hat sein früher angewendetes Hochdruckverfahren, welches auch in die 2te Auflage dieses Handbuches aufgenommen ist, als nicht mehr zutreffend aufgegeben und hält das folgende Verfahren für richtiger: „3 g der fein gemahlenen Körner oder getrockneten Kartoffeln werden mit 100 ccm Wasser 1/2 Stunde gekocht (oder schwach gedämpft), auf 65° abgekühlt und mit 10 ccm Normal-Malzauszug (100 g Malz auf 1 l Wasser) versetzt, etwa 2 Stunden bei 65° gehalten, dann nochmals 1/2 Stunde gekocht, wieder auf 65° abgekühlt und nochmals etwa 1/2 Stunde mit 10 ccm Malzauszug bei 65° gehalten, dann aufgekocht, abgekühlt, auf 250 ccm aufgefüllt und filtrirt. Von dem Filtrat werden 200 ccm auf bekannte Weise mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht hydrolysiert, neutralisiert, auf 500 ccm gebracht und davon 50 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet.“ Bei der Berechnung muß die in dem Malz zugesetzte Zuckermenge abgezogen werden. Weiter ist noch folgendes zu berücksichtigen:

1. Wenn die Stoffe Zucker und Dextrin enthalten, so müssen diese entweder in einer besonderen Probe für sich bestimmt und von dem nach der Hydrolyse gefundenen Zucker abgezogen oder durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt und der Rückstand wie vorstehend gekocht bezw. gedämpft usw. werden. Wenn man den Auszugsrückstand auf dem Filter noch feucht mit Alkohol behandelt und dann an der Luft abtrocknen läßt, so läßt er sich wieder quantitativ vom Filter entfernen.

2. Sehr fettreiche Stoffe werden vorher durch Ausziehen mit heißem Alkohol und Äther entfettet.

3. Selbstverständlich gehen auch auf diese Weise noch andere Stoffe als Stärke in Lösung; besonders werden durch das Kochen der diastasierten Lösungen noch aus anderen Anhydriden als Stärke (z. B. aus Pentosanen) reduzierende Zuckerarten gebildet. Am nächsten kommt man daher dem wahren Stärkewert, wenn man die Hydrolyse mit Salzsäure umgeht und den Zucker in der diastasierten Lösung durch Gärung bestimmt.

b) Hochdruckverfahren von Reinke.[2]) Dieses Verfahren gleicht dem früher von M. Märcker und A. Morgen ausgearbeiteten Verfahren, wird aber von Märcker selbst für richtiger gehalten. „3 g fein gemahlener, lufttrockner Substanz werden in einem Metallbecher mit 25 ccm 1%-iger Milchsäure sowie 30 ccm Wasser angerührt und zugedeckt im Soxhletschen Dampftopfe (Autoklaven Fig. 38 S. 240) 2 1/2 Stunden auf 3,5 Atm. erhitzt, dann mit Wasser in einen 250·ccm-Kolben gespült, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und nach gehörigem Umschütteln filtriert. 200 ccm des Filtrates werden mit 15 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,125 = 25% HCl) versetzt und in einem Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem Glasrohr im Wasserbade 2 1/2 Stunden erhitzt. Hierdurch wird alle Stärke (aber nach Lintner auch ein Teil der gummiartigen Stoffe) und die Saccharose hydrolysiert oder in Glukose verwandelt. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten annähernd mit Natronlauge neutralisiert und auf 250 ccm verdünnt. In 25 ccm dieser Lösung wird eine Glukose-Bestimmung ausgeführt.“

Statt dieses Verfahrens kann man sich auch des folgenden bedienen: 3 g der möglichst fein gepulverten Substanz werden, wenn sie Zucker oder Dextrin enthält, erst mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand alsdann in einem bedeckten Fläschchen oder noch besser in einem bedeckten Zinnbecher von 150—200 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser gemengt und in einem Soxhletschen Dampftopf 3—4 Stunden lang bei 3 Atmosphärendruck erhitzt. In Ermangelung

---

[1]) M. Märcker, Handbuch d. Spiritusfabrikation, 7. Auflage, Berlin 1898, S. 111.
[2]) Vergl. O. Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke, Berlin 1897, S. 491.

eines Dampftopfes kann man sich auch der Reischauer-Lintnerschen Druckfläschchen bedienen, welche 8 Stunden bei 108—109° im Glyzerinbade erhitzt werden. Der Inhalt des Bechers bezw. Fläschchens wird sodann noch heiß durch einen mit Asbest gefüllten Trichter filtriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Da aber die Lösungen meistens schlecht filtrieren, so füllt man den Inhalt des Bechers zweckmäßig auf 250 ccm auf und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter.

Der Rückstand darf unter dem Mikroskop keine Jodreaktion mehr geben. Von dem Filtrat werden 200 ccm in einem 500 ccm-Kolben mit 20 ccm einer Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht 3 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird rasch abgekühlt und mit Natronlauge so weit neutralisiert, daß die Flüssigkeit noch eben schwach sauer reagiert, dann auf 500 ccm aufgefüllt und in dieser Lösung die gebildete Glukose nach Meißl-Allihn bestimmt. Die gefundene Glukosemenge mit 0,9 multipliziert ergibt die vorhandene Stärke (vergl. auch Tabelle VII am Schluß).



Fig. 38. Soxhletscher Dampftopf.

Will man die Glukose maßanalytisch nach Soxhlet bestimmen, so ist die Lösung auf ein geringeres Volumen zu konzentrieren.

Anm. Selbstverständlich wird durch den starken Druck, besonders bei Anwendung von Milchsäure, ein Teil der Hemizellulosen (Pentosane) außer der Stärke hydrolysiert werden, so daß ein höherer Gehalt an Stärke erhalten wird, als wirklich vorhanden ist. Über die Vermeidung dieses Fehlers vergl. Weiser und Zaitschek S. 231. Andererseits aber kann bei dem hohen Druck und der Länge der Einwirkung eine teilweise Karamelisierung oder gar eine Reversion (d. h. Bildung nicht reduzierender Stoffe) eintreten und daher zu wenig für Stärke gefunden werden.

c) Direkte Bestimmung der Stärke. Zur direkten Bestimmung der Stärke, also des wahren Stärkewertes, sind mehrere Verfahren in Vorschlag gebracht.

α) Verfahren von J. Mayrhofer, welches allerdings in erster Linie für die Bestimmung der Stärke in der Wurst ausgearbeitet, aber auch für andere Fälle anwendbar ist. 3—20 g Substanz (je nachdem die Jodreaktion größere oder kleinere Stärkemengen anzeigt) werden im zerkleinerten Zustande in einem Becherglas oder einer tiefen Porzellanschale (Porzellankasserole mit Stiel) mit 50 ccm 8 %-iger alkoholischer Kalilauge übergossen, das Gefäß mit einem Uhrglas bedeckt und auf ein kochendes Wasserbad gesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Masse aufgelöst (der Auflösung kann durch Zerdrücken der Schnitten mit einem Glasstab nachgeholfen werden); man verdünnt sodann mit heißem 50 %-igem Alkohol, läßt absitzen und filtriert (Asbeströhrchen sind Papierfiltern vorzuziehen), wäscht noch zweimal mit heißer alkoholischer Kalilauge und schließlich mit Alkohol nach, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure vollkommen klar bleibt und nicht mehr alkalisch reagiert. Nunmehr

gibt man das Filter in das ursprüngliche Gefäß zurück und erwärmt mit etwa 60 ccm wässeriger Normalkalilauge auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln. Bei sehr mehlreichen Stoffen wendet man etwas stärkere Lauge an, um eine vollkommene Lösung zu erzielen. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an und bringt zweckmäßig das Volumen der Flüssigkeit auf 400 ccm, wobei man den durch das Filter veranlaßten Fehler vernachlässigt; man filtriert und fällt in einem aliquoten Teil der Lösung die Stärke mit Alkohol aus. Der Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit 50 %-igem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat beim Verdampfen auf einem Uhrgläschen einen Rückstand nicht mehr hinterläßt; sodann verdrängt man den verdünnten Alkohol mit absolutem, diesen endlich mit Äther und trocknet bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit.

Die Ausfällung der Stärke ist vollkommen, wenn zur wässerigen Lösung eine gleiche Menge Alkohol von 95 Gewichts-Prozenten zugesetzt wird, so daß die Mischung etwa 50 % Alkohol enthält. Wenn die Untersuchungsgegenstände, wie z. B. Fleischwaren, neben Stärke auch Glykogen enthalten, so wird dieses mit der Stärke gefällt, kann aber ebenso wie Zucker davon nach weiteren Angaben von J. Mayrhofer[1]) getrennt werden; wegen der Umständlichkeit dieses nur selten in Betracht kommenden Verfahrens sei auf die Quelle verwiesen.

β) Verfahren von G. Baumert und H. Bode,[2]) abgeändert von H. Witte.[3]) G. Baumert und H. Bode haben ein im Wesen dem Mayrhoferschen ähnliches Verfahren für die Bestimmung des wahren Stärkewertes der Kartoffeln ausgearbeitet, welches H. Witte dann auch für die Bestimmung der Stärke im Mehl und Stärkemehl ausgebildet hat. Die Vorschrift für letzteres lautet also:

Die zu untersuchende Substanz wird zuvor durch ein feines Haarsieb verrieben. Von Mehl werden zweimal je 1 g im Porzellanbecher mit wenig Wasser fein angerührt; der hierzu benutzte Glasstab wird nötigenfalls zur Entfernung anhängender Teilchen mit einem Flöckchen Asbest abgerieben und abgespritzt. Die Becher werden mit Wasser aufgefüllt und, mit dem Deckel (Porzellandeckel mit übergreifendem Rand) verschlossen, im Dampftopf 2 Stunden bei 4 Atmosphären erhitzt.

Nach dem Abkühlen unter 100°[4]) und Öffnen wird der Inhalt der Becher unter gutem Nachspülen und Auswischen mit einer Federfahne mit heißem Wasser in eine geräumige Kochflasche umgefüllt, in der sich einige Zinkspäne befinden, und hierin 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung wird unter sorgfältigem Nachspülen mit heißem Wasser in einen Kolben von 500 ccm gebracht, nahezu aufgefüllt und durch Einstellen in kaltes Wasser unter Umschwenken abgekühlt; sodann wird mit kaltem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt. Die Lösung wird an der Saugpumpe durch ein nicht zu dickes Asbestplattenfilter filtriert, wobei das zuerst Filtrierte zweimal weggegossen wird (wegen der Verdünnung durch das in Filter und Glas befindliche Wasser); vom Filtrat werden dann je 50 ccm in ein Becherglas gebracht, mit je 5 ccm einer 10 %-igen Natronlauge und je etwa 1 g feinflockigen Asbestes versetzt. Man braucht natürlich nur eine genügende Menge zu filtrieren. Die Mischung wird mit je 100 ccm 96 %-igem Alkohol — die Flüssigkeit enthält dann 60 % Alkohol — gefällt und mit einem Glasstabe gut verrührt. Man läßt kurze Zeit absitzen und filtriert das Überstehende durch ein weites Asbestfilterrohr

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1901, 4, 1101.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 1074 und 1111; 1901, 461.
[3]) Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 65.
[4]) Nach etwa 1/2 Stunde.

mittels der Saugpumpe ab. Den Rückstand bringt man mit 25 ccm Weingeist + 15 ccm Wasser (= 60 %-igem Alkohol) in das Röhrchen und wäscht, unter Auswischen des Glases mit einer Federfahne, nacheinander mit 25 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser, 25 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser + 5 ccm Salzsäure (10 %-ige), 25 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser, 25 ccm Alkohol, zuletzt mit etwas Äther aus, wobei man mit dem Glasstabe den Niederschlag im Röhrchen öfter aufrührt und zum Schluß den Glasstab, nachdem der Niederschlag leicht zusammengedrückt ist, mit der Federfahne in Alkohol abwischt.

Nach scharfem Absaugen werden die Röhrchen in einem Luftbade bei etwa 120° unter Hindurchsaugen eines langsamen, in Schwefelsäure getrockneten Luftstromes getrocknet, was in etwa 20 Minuten bereits vollkommen erreicht ist. Die Röhrchen werden dann nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen, die Stärke wird im Luft- bezw. Sauerstoffstrome verbrannt und die Röhrchen nach dem Erkalten im Exsikkator wieder gewogen. Die Differenz, welche die in 0,2 g Mehl enthaltene reine Stärke angibt, wird durch Multiplikation mit 500 auf Prozente umgerechnet.

Von Weizenstärke (Handelsstärke) werden 2 g in einem Becher behandelt, die Lösung wird auf 250 ccm aufgefüllt und davon werden je 20 ccm + 5 ccm Natronlauge mit 110 ccm Alkohol von 96 % — die Mischung enthält dann etwa 80 %-igen Alkohol — gefällt; zum Auswaschen nimmt man 25 ccm Alkohol + 5 ccm Wasser bezw. 5 ccm Salzsäure (entsprechend 80 %-igem Alkohol).

Das Ergebnis wird durch Multiplikation mit 625 auf Prozente umgerechnet.

Kartoffelstärke wird genau wie Weizenstärke behandelt. Für sie genügt auch schon ein Druck von $3^1/_2$ Atmosphären.

Mit Mais- und Reisstärke wird ebenso verfahren, nur müssen diese zwei Stunden bei $4^1/_2$ Atmosphären erhitzt werden.

Ohne Zweifel würde ein auf vorstehendem Grundsatz beruhendes Verfahren zur direkten Bestimmung der Stärke richtigere Ergebnisse liefern können als die beiden ersten Verfahren, indes sind sie in der jetzigen Ausbildung entweder zu umständlich (infolge zu schlechter Filtration bezw. zu langer Zeitdauer) oder noch nicht für alle Fälle anwendbar. Dieses gilt auch besonders von den sonstigen in Vorschlag gebrachten Verfahren, z. B. von dem polarimetrischen Verfahren von A. Baudry[1]) für Kartoffeln, von H. Weller[2]) für Fleischwaren, von Dowzard[3]) für Mehl, das titrimetrische Verfahren von v. Asbóth.[4]) Mehr Aussicht auf Erfolg scheint das kolorimetrische Verfahren von Dennstedt und Voigtländer[5]) wenigstens für Mehle zu haben, wenngleich auch dieses, wie H. Witte[6]) nachweist, noch einer weiteren Nachprüfung bedarf. Ich begnüge mich daher hier mit einem Hinweise auf diese vorgeschlagenen Verfahren.

5. Bestimmung der verdaulichen Kohlenhydrate. A. Stutzer und A. Isbert[7]) haben s. Zt. ein Verfahren angegeben, um, wie bei den Stickstoff-Verbindungen durch Behandlung mit Pepsinlösung usw., so bei den Kohlenhydraten durch abwechselnde Behandlung mit Ptyalin- und Diastaselösung die Verdaulichkeit auf künstlichem Wege zu ermitteln. Th. Pfeiffer[8]) hat aber nachgewiesen, daß das Verfahren bei

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1892, **15**, 41.
[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **3**, 430.
[3]) Chem. News 1898, **77**, 107.
[4]) Repertorium f. anal. Chemie 1887, **7**, 299.
[5]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, **2**, 173.
[6]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1903, **6**, 625.
[7]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1888, **12**, 72.
[8]) Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1888, **17**, 115.

rohfaserreichen Futtermitteln zu irrigen Ergebnissen führt. Da dasselbe fernerhin keine weitere Prüfung erfahren hat, so sei hier nur darauf verwiesen.

6. Bestimmung der Pentosane. Unter Pentosanen sind die Anhydride der Penta-Glukosen bezw. Pentosen zu verstehen; bei der Futtermittel-Untersuchung werden aber unter dieser Bezeichnung alle jene Stoffe zusammengefaßt, welche bei der Destillation mit Salzsäure von 1,06 spezifischem Gewicht Furfurol liefern. Da sich die Pentosen auch physiologisch von den Hexosen verschieden verhalten, so wird ihre Bestimmung in den Futtermitteln sich bald allgemeinen Eingang verschaffen. Das Verfahren hierfür ausgearbeitet zu haben, ist das Verdienst von B. Tollens.[1])

Das Verfahren setzt sich aus zwei voneinander unabhängigen Behandlungen, nämlich einerseits der Überführung der Pentosane (bezw. Pentosen) durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol, andererseits der Fällung des Furfurols im Filtrat zu-

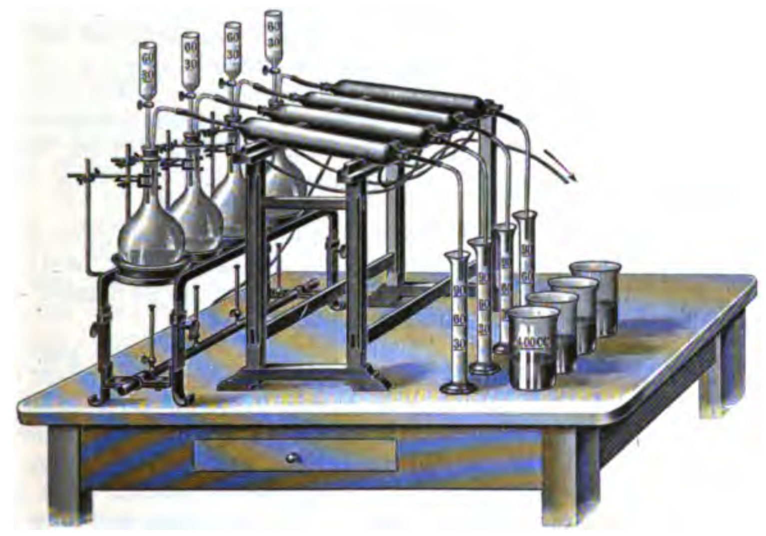


Fig. 39. Destillations-Vorrichtung für die Bestimmung der Pentosen.

sammen. Anfänglich verwendete Tollens zum Fällen des Furfurols Phenylhydrazin, in letzter Zeit nach dem Vorschlage von Councler[2]) ausschließlich Phloroglucin, welches sich nach der Gleichung $C_6H_6O_3 + C_5H_4O_2 = C_{11}H_6O_3 + 2H_2O$ umsetzt,[3]) so daß sich verhält Phloroglucin : Phloroglucid = 126 : 186. Die Destillation ist bei beiden Verfahren gleich geblieben.

Es möge daher nur die von Tollens und Krüger ausgebildete Bestimmung mit Phloroglucin hier beschrieben werden.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1893, **42**, 381 bezw. 398; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. **44**, 460 und **46**, 480 und Journal f. Landwirtschaft 1900, **48**, 357.

[2]) Chem.-Zeitung 1894, **18**, 966.

[3]) Nach Jäger und Unger (Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft 1903, **35**, 4440) soll die Umsetzung wie folgt verlaufen: $C_6H_6O_3 + C_5H_4O_2 = C_{11}H_8O_4 + H_2O$ oder

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + C_5H_4O_2 = C_6H_3\begin{cases}O.C_5H_3O\\OH\\OH\end{cases} + H_2O.$$

α) Destillation. 5 g der zu untersuchenden Substanz — bei pentosenreichen Stoffen 2 bis 3 g — werden mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 spezifischem Gewicht in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben aus einem Bade von Rose-schem Metallgemisch (1 Teil Blei, 1 Teil Zinn, 2 Teile Wismut) destilliert. Wir bedienen uns für die gleichzeitige Ausführung von 4 Bestimmungen der vorstehenden Destillationsvorrichtung (Fig. 39 S. 243). Nachdem jedesmal 30 ccm abdestilliert sind, werden mittels einer Hahnpipette wieder 30 ccm derselben Salzsäure nachgefüllt, bis das Destillat nahezu 400 ccm erreicht hat und kein Furfurol mehr überdestilliert, was mit einer Lösung von essigsaurem Anilin festgestellt wird, indem ein Tropfen hiervon auf Filtrierpapier mit dem Destillat zusammengebracht keine Rotfärbung mehr zeigen darf.

β) Fällung mit Phloroglucin. Das vorstehend erhaltene Destillat wird mit der doppelten Menge des zu erwartenden Furfurols an Phloroglucin puriss. E. Merck versetzt, welches man vorher in Salzsäure von 1,06 spezifischem Gewicht gelöst hat, und weiter so viel dieser Salzsäure zugesetzt, daß das Volumen 400 ccm beträgt; man rührt gut um, läßt bis zum folgenden Tage (15—18 Stunden) stehen, filtriert durch ein vorher bei 97 bis 100° getrocknetes und in geschlossenem Kölbchen gewogenes Filter, wäscht mit 150 ccm Wasser nach, breitet das herausgenommene Filter erst auf Fließpapier aus, um den größten Teil des Wassers zu entfernen, trocknet dann im Wassertrockenschrank (also bei etwa 98—100°) $3^1/_2$—4 Stunden und wägt.

Das Phloroglucid muß nach Tollens und Kröber in geschlossenem Kölbchen — und nicht im Goochschen Tiegel — gewogen werden, weil es sehr hygroskopisch ist. Bei zu langem Trocknen — 20 bis 24 Stunden — findet infolge Oxydation leicht eine Gewichtszunahme statt.

Um zu sehen, ob man bei der Fällung genügend Phloroglucin zugesetzt hat, prüft man die Lösung nach dreistündigem Stehen mit Anilinazetatpapier auf Furfurol, rührt, wenn das Papier gerötet wird, noch eine kleine Menge Phloroglucinlösung hinzu und prüft nach weiteren 3 Stunden abermals, bis keine Furfurolreaktion mehr auftritt.

Das Phloroglucin puriss. E. Merck enthält häufig noch geringe Mengen Diresorcin — erkennbar durch die Violettfärbung, welche entsteht, wenn man eine kleine Menge des Präparates in 2—3 Tropfen Essigsäureanhydrid löst und mit 1—2 Tropfen konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt —. Man kann das Phloroglucin durch häufiges Umkristallisieren von Diresorcin reinigen (reinstes Phloroglucin schmilzt bei 205—210°, unreines bei 175° und niedriger), indes ist ein geringer Gehalt des Phloroglucins an Diresorcin nach Tollens ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Aus der Menge des gewogenen Niederschlages von Furfurol-Phloroglucin, dem Phloroglucid, berechnet man nach Tollens die Menge von Furfurol:

Bei kleinen Mengen Niederschlag durch Division mit 1,82, bei größeren Mengen Niederschlag durch Division mit 1,93, im Mittel mit 1,84.

Genauere Divisoren je nach der Menge des Niederschlages gibt folgende Tabelle:

Erhaltene Phlorglucidmenge	Divisor für die Berechnung auf Furfurol	Erhaltene Phloroglucidmenge	Divisor für die Berechnung auf Furfurol
0,20 g	1,820	0,34 g	1,911
0,22 „	1,839	0,36 „	1,916
0,24 „	1,856	0,38 „	1,919
0,26 „	1,871	0,40 „	1,920
0,28 „	1,884	0,45 „	1,927
0,30 „	1,895	0,50 „	1,930
0,32 „	1,904	0,60 „	1,930

Aus dem Furfurol berechnet man dann die betreffenden Pentosane oder Pentosen wie folgt.

Pentosane:

(Furfurol — 0,0104) × 1,68 = Xylan,
(Furfurol — 0,0104) × 2,07 = Araban,
(Furfurol — 0,0104) × 1,88 = Pentosane (im allgemeinen).

Pentosen:

(Furfurol — 0,0104) × 1,91 = Xylose,
(Furfurol — 0,0104) × 2,35 = Arabinose,
(Furfurol — 0,0104) × 2,13 = Pentosen (im allgemeinen).

Die Tabelle X am Schluß erspart diese Umrechnung.

Hotter[1]) hat Pyrogallol zur Fällung des Furfurols vorgeschlagen, R. Jäger und E. Unger[2]) empfehlen, weil dem Phloroglucid-Verfahren verschiedene Mängel anhaften, zur Fällung des Furfurols Barbitursäure $CO<\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}>CH_2$, welche mit Furfurol das Kondensationserzeugnis $CO<\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}>C:CH.C_4H_3O$ bildet; diese Verbindung ist ein hellgelbes, amorphes, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges Pulver, welches auch in 12 %-iger Salzsäure nur sehr wenig löslich ist. Beleg-Analysen liegen aber bis jetzt über dieses Fällungsmittel nicht vor.

Um die bei der Destillation von organischen Stoffen mit Salzsäure von 1,06 spez. Gewicht erhaltenen Flüssigkeiten auf die Gegenwart von Methylfurfurol — entstanden aus Methylpentosanen bezw. Methylpentosen — zu prüfen, versetzt man nach Tollens und Oshima[3]) in einem Probierrohre etwa 5 ccm derselben mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure, bringt eine kleine Menge einer Lösung von Phloroglucin in Salzsäure von 1,06 spez. Gewicht hinzu, läßt etwa 5 Minuten stehen, filtriert und prüft die Flüssigkeit vor dem Spektroskop. Bei Gegenwart von Methylfurfurol zeigen sich die von Windsoe beschriebenen dunkelen Bande im blauen Teile des Spektrums.

VI. Bestimmung der Rohfaser.

„Unter Roh- oder Holzfaser versteht man den durch eine bestimmte Behandlung der Futter- und Nahrungsmittel mit verdünnten Säuren und Alkalien von bestimmtem Gehalt verbleibenden Rückstand."

1. Verfahren von Henneberg und Stohmann, das sogenannte Weender Verfahren: 3 g der lufttrocknen, feingepulverten Substanz werden mit 200 ccm einer 1,25 %-igen Schwefelsäure (von einem Gemisch von 50 g konzentrierter Schwefelsäure = H_2SO_4 — nicht Anhydrid — mit Wasser bis zu 1 l nimmt man 50 ccm, dazu 150 ccm Wasser) $^1/_2$ Stunde gekocht, dann läßt man absitzen, dekantiert und kocht den Rückstand in derselben Weise zweimal mit demselben Volumen Wasser auf.

Die abgehobenen Flüssigkeiten läßt man in Zylindern absitzen und gibt die niedergeschlagenen Teilchen nach dem Abhebern der Flüssigkeit in das Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz zurück. Darauf kocht man den Rückstand $^1/_2$ Stunde mit 200 ccm einer 1,25 %-igen Kalilauge [von einer Lösung von 50 g Kalihydrat (KOH — nicht K_2O —) in Wasser bis zu 1 l nimmt man 50 ccm, dazu 150 ccm

[1]) Chem.-Zeitung 1893, **17**, 1743.
[2]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1902, **35**, 4440.
[3]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1901, **34**, 1425.

Wasser], filtriert durch ein gewogenes Filter und kocht den Rückstand noch zweimal mit demselben Volumen Wasser $^1/_2$ Stunde, bringt alles auf ein getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit heißem und kaltem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther aus, trocknet, wägt und verascht. Filterinhalt minus Asche ergibt die Menge Roh- oder Holzfaser.

Diese Ausführungsweise nimmt jedoch wenigstens 2 Tage in Anspruch; Fr. Holdefleiß[1]) und H. Wattenberg[2]) haben daher andere Ausführungsweisen in Vorschlag gebracht, welche schneller zum Ziele führen und von denen hier das Verfahren von Fr. Holdefleiß, weil wohl am meisten in Gebrauch, näher beschrieben werden mag.

Fig. 40. Apparat zur Rohfaser-Bestimmung nach Holdefleiß.

In den engen, konisch auslaufenden Hals eines birnförmigen Gefäßes A (Fig. 40) von etwa 250—280 ccm Inhalt bringt man ein Büschel von ausgeglühtem, langfaserigem Asbest, den man fest in die Spitze ansaugt. In dieses Gefäß werden 3 g der lufttrocknen Substanz eingefüllt und 200 ccm einer kochenden Flüssigkeit darauf gegossen, die 50 ccm einer 5 $^0/_0$-igen Schwefelsäure (vergleiche vorstehend) enthält; das Gefäß wird mit einem Tuche dicht umwickelt, um Wärmeausstrahlung tunlichst zu verhindern, und hierauf durch das Glasrohr c bis auf den Boden Dampf eingeleitet, der in C entwickelt wird. Durch Regelung der Flamme unter C hat man es in der Hand, ein Hinausschleudern sowie Zurücksteigen der kochenden Flüssigkeit in A zu verhindern. Letztere Gefahr wird auch durch Anbringung eines U-förmig gebogenen Kugelrohres bei C beseitigt. Nach genau $^1/_2$ Stunde wird das Kochen durch Abstreifen des Schlauches d vom Glasrohr c unterbrochen und die kochendheiße Flüssigkeit durch Verbindung von b mit einer kräftigen Luftpumpe in das darunter befindliche Gefäß B abgesaugt. Diese Behandlung wird zweimal mit heißem Wasser wiederholt, darauf wird mit 200 ccm einer 1,25 $^0/_0$-igen Kalilauge (vergl. vorstehend) gekocht und dann wiederum zweimal mit derselben Menge Wasser gekocht und mit heißem Wasser nachgewaschen.

Schließlich wird der Birnenrückstand zwei- bis dreimal mit Alkohol und Äther nachgewaschen und samt Gefäß A getrocknet. Die trockne Masse bringt man in eine Platinschale, trocknet nochmals bei 100—105°, läßt erkalten und wägt.

---

[1]) Landw. Jahrbücher 1877, Suppl.-Bd. S. 103.

[2]) Journ. f. Landwirtschaft 1880, 21, 273.

Hierauf wird geglüht, erkalten gelassen und wieder gewogen. Erste minus zweite Wägung gibt das Gewicht der Rohfaser. Die ganze Behandlung kann an einem Tage zu Ende geführt werden.

Für die Beschleunigung des Verfahrens sind noch verschiedene andere Vorschläge gemacht: W. A. Withers empfiehlt, erst mit Kalilauge und dann mit Schwefelsäure zu kochen, was bei proteinreichen Flüssigkeiten einige Vorteile bietet. H. Holldack[1]) empfiehlt, die gekochte Flüssigkeit nicht erst absitzen zu lassen, sondern im Gegenteil gehörig umzurühren und dann nach dem Vorschlage Wattenbergs mittels eines mit Leinwand überspannten, umgekehrten Trichters abzusaugen, während Thatcher[2]) zur Filtration einen mit Platinkonus und Asbestwolle versehenen Trichter anwendet, der groß genug ist, die ganze Menge der zu filtrierenden Flüssigkeit auf einmal zu fassen; für feinflockige Stoffe soll ein Heißwassertrichter angewendet werden.

Ebenso zweckmäßig ist es, die gekochte Flüssigkeit in einem Becherglase oder in einer Porzellanschale unter Ersatz des verdunstenden Wassers jedesmal durch ein Asbestfilter nach S. 219, Fig. 33 zu filtrieren oder statt des Trichters mit Porzellanteller einen großen Goochschen Tiegel (vergl. Fig. 43, S. 250) anzuwenden, nur muß letzterer weiter durchlocht sein als für die Phosphorsäure-Bestimmungen. Der erste Rückstand nach der Kochung mit Schwefelsäure wird mit Asbestfilter abgetrennt, samt letzterem mit Kalilauge gekocht und für die letzte Filtration ein 2. Asbestfilter gebildet.

Auf vorstehende Weise erhält man die aschefreie Rohfaser; in vielen Fällen ist es aber auch wichtig, die proteinfreie Rohfaser zu kennen. Man stellt dann in derselben Weise eine 2. Menge Rohfaser dar, ermittelt darin nach Kjeldahl den Stickstoff-Gehalt, multipliziert letzteren mit 6,25 und bringt diese Menge in Abzug.

Fettreiche Substanzen, wie Ölsamen, müssen vorher größtenteils entfettet werden, was man dadurch erreicht, daß man sie in der Birne vor dem Behandeln mit Schwefelsäure durch heißen absoluten Alkohol und Äther auszieht; stärkereiche Stoffe behandelt man zweckmäßig vor Anwendung der Säure und Alkalien mit Malzaufguß (100 g Malz werden mit 1 l Wasser ausgezogen, vom Filtrat werden 300 ccm mit 3 g Substanz, die mit 400 ccm Wasser vorher zu Kleister verkocht war, bei 60—70° bis zum Verschwinden der Stärke behandelt; mit dem Rückstand verfährt man dann weiter wie oben angegeben ist).

Die auf vorstehende Weise erhaltene Rohfaser ist ein Gemenge von reiner Zellulose (Hexosanen) mit mehr oder weniger anderweitigen Stoffen, nämlich Lignin, Pentosanen und Proteinstoffen (Nuklein). Die Rohfaser der Gramineen (Wiesenheu, Stroh und Spreu der Cerealien) ist verhältnismäßig am reinsten, sie enthält aber immer noch in 100 Teilen 2—3 Teile, die Rohfaser des Kleeheus aber 3—5 Teile Proteinsubstanz; in der Rohfaser, welche man aus dem unter dem Einfluß jener Futtermittel erzeugten Darmkot dargestellt hat, findet man, nach dem Stickstoffgehalt berechnet, noch mehr Proteinsubstanz, bezw. 4—5 % und selbst 9—10 %. Aber auch nach Abzug der Proteinsubstanz und der entsprechenden Menge von Kohlenstoff usw. ist die Elementarzusammensetzung des Restes immer noch wesentlich verschieden von derjenigen der reinen Zellulose; die proteinfreie Rohfaser der Gramineen enthält stets 1—2 %, die des Kleeheus 3—4 % und die des entsprechenden Darmkots sogar 3—4 % bezw. 5—7 % mehr Kohlenstoff, als der Zellulose entspricht.

Aus dem Grunde sind eine Reihe anderer Verfahren in Vorschlag gebracht, welche reinere Zellulose auf z. T. weniger umständliche Weise liefern sollen, nämlich das Verfahren von Fr. Schulze[3]) durch Behandlung der mit Wasser, Alkohol und Äther behandelten Substanz mit chlorsaurem Kalium und Salpetersäure, von W. Hoffmeister[4]) durch Be-

[1]) Chem.-Ztg. 1903, 27, 34.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 886.

[3]) Fr. Schulze, Beiträge zur Kenntnis des Lignins, Rostock 1856, und Chem. Centralbl. 1857, S. 351; vergl. auch dieses Handbuch, 2. Aufl., 1899, S. 228 u. ff.

[4]) Landw. Jahrbücher 1888, 17, 241 u. 1889, 18, 767.

handlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure, von G. Lange[1]) durch Zusammenschmelzen mit Ätzalkali, von M. Hönig[2]) durch Erhitzen mit Glyzerin bis 210°, von Gabriel[3]) durch Erhitzen mit Glyzerin-Kalilauge. Auch sind zur Darstellung reiner Zellulose vorgeschlagen: Chlor und Chlorwasser bezw. Chlorkalklösung von Fremy und Terreil,[4]) Croß und Bevan,[5]) Verfasser[6]) u. a.; ferner Bromwasser von H. Müller.[7])

Aber alle diese Verfahren haben nach den Untersuchungen von B. Tollens und H. Suringar[8]) den Übelstand, daß sie entweder, wie das allgemein eingeführte Verfahren von Henneberg und Stohmann, keine reine Zellulose liefern oder letztere mehr oder weniger stark angreifen. Nur das Verfahren von

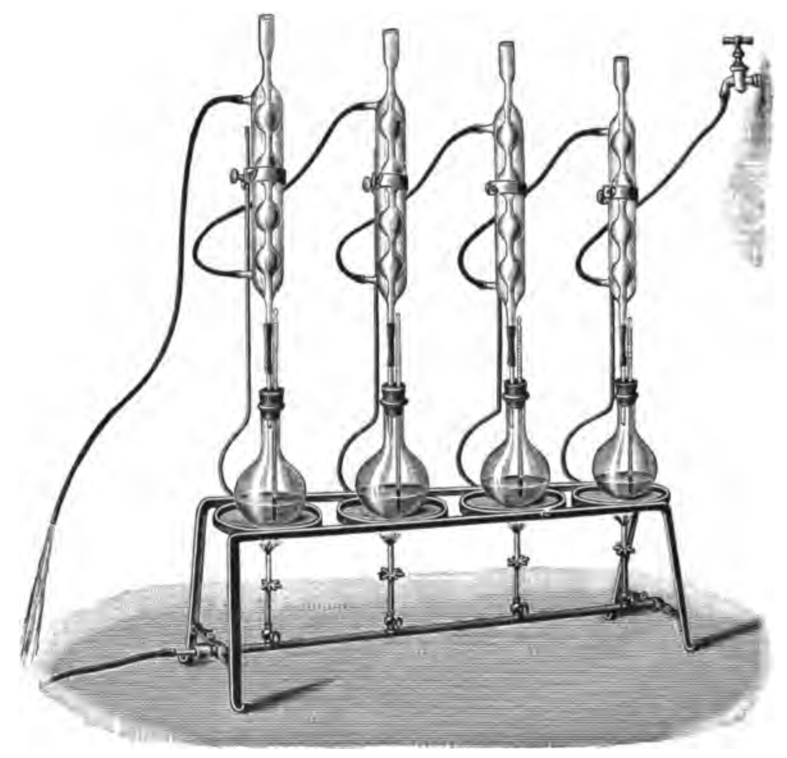


Fig. 41.
Vorrichtung zur Bestimmung der Rohfaser durch Kochen mit Glyzerin-Schwefelsäure am Rückflußkühler.

Fr. Schulze, welches aber wegen seiner Langwierigkeit kaum allgemeinen Eingang finden kann, liefert eine sonst reine Zellulose und ohne wesentliche Verluste.

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1890, **14**, 283.
2) Chem.-Ztg. 1890, **14**, 868 u. 902.
3) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1892, **16**, 270.
4) Bull. Soc. chim. (II), **9**, 439.
5) Croß und Bevan, Zellulose; Ann. of the Chemistry of the struktural elements of plants S. 45.
6) Landw. Versuchs-Stationen 1873, **16**, 415.
7) A. W. Hofmann, Bericht über d. chem. Industrie auf d. Wiener Weltausstellung **3**, Abt. I, 1 u. 27.
8) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 712 u. 742.

Dazu aber kommt, daß die nach allen diesen Verfahren erhaltenen Rohfasern bezw. Zellulosen, wie Tollens und Düring[1]) sowie auch Verfasser gefunden haben, noch mehr oder weniger Pentosane einschließen, so daß diese, wenn sie, wie zu wünschen ist, für sich bestimmt werden, z. T. doppelt zum Ausdruck gelangen, nämlich einmal für sich allein in der Gesamtmenge und dann zum Teil noch in dem als Rohfaser bestimmten Anteil.

2. Verfahren zur Bestimmung einer tunlichst pentosanfreien Rohfaser, der Zellulose und des Lignins. Aus vorstehendem Grunde ist der Verfasser bemüht gewesen, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches einerseits eine tunlichst pentosanfreie Rohfaser liefert, andererseits aber auch ermöglicht, den Anteil an Zellulose und Lignin in ihr zu bestimmen.[2]) Dieses Ziel glaubt Verfasser nach bisherigen Erfahrungen durch folgende Verfahren gefunden zu haben:



Fig. 42.
Einsatz für die Erhitzung der Substanz mit Glyzerin-Schwefelsäure im Dampftopf zur Bestimmung der Rohfaser.

a) Verfahren zur Bestimmung einer tunlichst pentosanfreien Rohfaser. 3 g lufttrockne bezw. 5—14 % Wasser enthaltende Substanz werden in einem Kolben oder in einer Porzellanschale mit 200 ccm Glyzerin von 1,23 spez. Gewicht, welches 2 % konzentrierte Schwefelsäure enthält, versetzt, durch häufiges Schütteln bezw. Rühren mit einem Glasstabe gut verteilt und entweder am Rückflußkühler bei 133—135° eine Stunde gekocht oder in einem Autoklaven bei 137° (= 3 Atmosphären) eine Stunde lang gedämpft. Darauf läßt man erkalten, verdünnt den Inhalt des Kolbens oder der Schale auf ungefähr 400—500 ccm, kocht nochmals auf und filtriert heiß durch ein Asbestfilter entweder im Goochschen Tiegel oder auf einer durchlöcherten Porzellanplatte vermittels der Saugpumpe. Den Rückstand auf dem Filter wäscht man mit ungefähr 400 ccm siedendheißem Wasser, darauf wie bei dem ersten Verfahren zunächst mit erwärmtem Spiritus und zuletzt mit einem erwärmten Gemisch von Alkohol und Äther aus, bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft. Darauf wird der Goochsche Tiegel mit dem Rückstande direkt bei 105—110°, oder wenn ein solcher nicht benutzt ist, das Asbestfilter mit dem Rückstande, nachdem es quantitativ in eine Platinschale gebracht ist, bei 105—110° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet und gewogen, weiter über freier Flamme vollständig verascht und zurückgewogen. Der Unterschied zwischen beiden Wägungen gibt die Menge aschenfreier „Rohfaser" an.

Hierzu sei noch bemerkt:

1. Zum Kochen kann man sich einer Vorrichtung, wie sie in Fig. 41 S. 248 veranschaulicht ist, bedienen; durch die eine Durchbohrung des Korkes im Glaskolben führt ein Glasrohr zum Rückflußkühler, durch die andere ein Thermometer, um die Temperatur zu kontrollieren.

2. Um im Autoklaven gleichzeitig 4 Bestimmungen ansetzen zu können, bedienen wir uns des Einsatzes in Fig. 42. Die Behandlung der Substanz im Dampftopf

---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1897, **45**, 79.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 1 u. 1903, **6**, 769.

ist stets vorzuziehen, weil sie nicht nur bequemer ist, sondern auch gleichmäßigere Ergebnisse liefert.

3. Für die Filtration empfehlen sich auch hier Goochsche Tiegel mit weiter Durchlochung und dünner Asbestlage. Statt der teueren Platintiegel kann man recht wohl solche aus Reinnickel anwenden; diese werden durch die verdünnte saure Lösung nicht angegriffen und erleiden auch durch das Glühen nur unwesentliche Veränderungen, d. h. Gewichtsabnahmen, die nur bei dem erstmaligen Glühen 5,5—25,5 mg für den Tiegel betragen, dann geringer werden und bei dem Glühen zum dritten Male schon durchweg fast gleich Null sind. Notwendig nur ist, daß man zum Glühen starke Oxydationsflammen anwendet, wie sie z. B. mit den Teclu-Brennern erzielt werden. In einer großen Reduktionsflamme überziehen sich die Nickeltiegel leicht mit einem schwarzen Belag von Kohlenstoff bezw. Kohlenstoffnickel, der sich durch anhaltendes Glühen nur schwer beseitigen läßt.

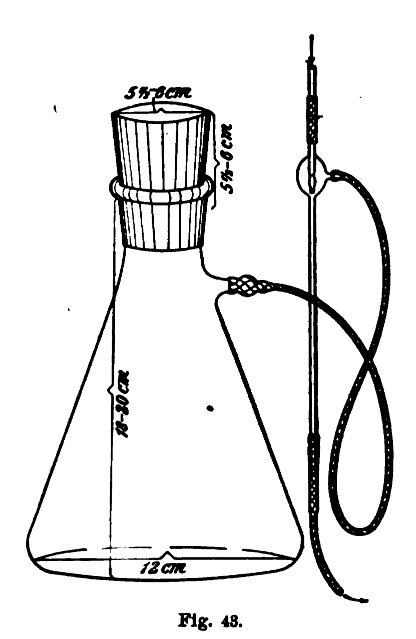


Fig. 43.

Auch sind bei anderthalbstündigem starken Glühen der Reinnickel-Tiegel in einer Gebläseflamme die Gewichtsverluste beträchtlicher; aber ein so anhaltendes Glühen ist zum Verbrennen der erhaltenen Rohfaser nicht notwendig; hier genügt ein viertel- bis halbstündiges Glühen auf viel Luft zuführendem Brenner vollständig.

Jedenfalls ist die Gewichtsab- oder -zunahme der Tiegel so unbedeutend, daß die dadurch etwa entstehenden Fehler bei der quantitativen Bestimmung der Rohfaser nicht ins Gewicht fallen und bedeutend geringer sind, als sie bei der üblichen Bestimmung der Rohfaser (Umfüllen des Rohfaserrückstandes mit Asbest- oder Papierfilter) leicht entstehen können.

Die Tiegel[1]) haben die übliche konische Form; die Höhe beträgt 6 cm, der obere Durchmesser 6 cm, der untere 4 cm; sie sind mit möglichst weiten Löchern versehen und werden mittels eines weichen Kautschukschlauches von 8 cm Länge und 3—4 cm Durchmesser auf die dickwandige Aspirationsflasche mit schwachem Umlegerand aufgesetzt. (Vergl. Fig. 43.)

Die Filtration durch diese Tiegel verläuft durchweg schnell, wenn man die verdünnte Glyzerinflüssigkeit stets kochend heiß hält. Nur in seltenen Fällen, z. B. bei Baumwollesaatmehl, Kot und sonstigen staubartig feinen Stoffen, empfiehlt es sich, die gekochte oder gedämpfte Flüssigkeit in großen Bechergläsern stärker zu verdünnen, absitzen zu lassen, die völlig klare Flüssigkeit einmal abzuhebern und dann den Bodensatz nach Verdünnen und Kochen zu filtrieren.

Das Verfahren hat vor dem Hennebergschen den Vorzug, daß die Bestimmung der Rohfaser mit nur einer Kochung oder Dämpfung beendet ist. Auch liefert es mit diesem durchweg gleiche und nur in dem Falle niedrigere Ergebnisse, wenn die Stoffe verhältnißmäßig viel Pentosane enthalten. Daraus folgt dann von selbst, daß die nach dem Glyzerin-Schwefelsäure-Verfahren bestimmte Rohfaser mehr von den sonstigen Begleitern der Roh- oder Holzfaser, nämlich mehr Lignin enthalten muß. Das ist auch in der Tat der Fall, aber eher ein Vor- als Nachteil des Verfahrens, wenn es gelingt, gleichzeitig in der Rohfaser das Lignin quantitativ

[1]) Die Tiegel werden von W. C. Heraeus in Hanau bezw. von „Vereinigte Deutsche Nickelwerke“ in Schwerte i. Westf. geliefert.

zu bestimmen. Hierfür glaubt Verfasser nach vorläufigen Erfahrungen folgendes Verfahren in Vorschlag bringen zu können:

b) Verfahren zur Bestimmung der Zellulose bezw. des Lignins. Es wird eine 2. Probe von 3 g lufttrockner bezw. 5—14 % Wasser enthaltender Substanz abgewogen und genau in derselben Weise behandelt, wie unter a angegeben ist. Der Rückstand in dem Goochschen Tiegel wird dann aber nicht getrocknet, sondern nach dem Absaugen des zuletzt zum Auswaschen verwendeten Äthers und Verdunstenlassen desselben an der Luft nebst dem Asbestfilter verlustlos in ein etwa 800 ccm fassendes Becherglas gebracht und unter Bedecken mit einem Uhrglase oder einer Glasplatte mit 100 oder 150 ccm chemisch reinem, 3-gewichtsprozentigem Wasserstoffsuperoxyd sowie 10 ccm 24 %-igem Ammoniak versetzt und einige Zeit (etwa 12 Stunden) stehen gelassen; dann werden 10 ccm 30-gewichtsprozentiges chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und dieses, wenn die Sauerstoffentwickelung aufgehört hat, noch 2—4 mal, d. h. so oft wiederholt, bis die Masse (Rohfaser) völlig weiß geworden ist. Beim dritten und fünften Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd fügt man auch noch je 5 ccm (oder 10 ccm) des 24 %-igen Ammoniaks hinzu. Man kann Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak in graduierten Zylindern mit eingeschliffenen Glasstöpseln vorrätig halten und aus diesen die jedesmaligen Mengen der Flüssigkeiten zusetzen, um die Arbeit zu vereinfachen; denn ein ganz genaues Abmessen der Flüssigkeiten bei dem jedesmaligen Zusatze ist nicht notwendig. Wenn die Substanz völlig weiß geworden ist, erwärmt man etwa 1—2 Stunden im Wasserbade und kann dann, wenn das Wasserstoffsuperoxyd rein war, d. h. mit Ammoniak keinerlei Niederschlag oder Trübung gab, sofort und glatt durch ein zweites Asbestfilter filtrieren und, wie oben angegeben ist, weiter verfahren. Rohfaser minus Zellulose ergibt die Menge des Lignins.

Hier bietet die Filtration niemals Schwierigkeiten, wenn das Wasserstoffsuperoxyd chemisch rein war und nicht etwa Aluminiumverbindungen, welche die Filtration sehr beeinträchtigen, enthält. Die reine Zellulose wird durch vorstehende Behandlung nicht angegriffen; man kann daher den Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd des öfteren wiederholen, bis der Rückstand weiß geworden ist. Man erhält auf diese Weise eine Zellulose, welche in Kupferoxydammoniak löslich ist, wenn sie auch nicht in allen Fällen die prozentige Zusammensetzung der Zellulose hat. Es muß noch festgestellt werden, ob in solchen Fällen eine anders konstituierte Zellulose vorliegt.

VII. Bestimmung der Asche.

Etwa 5 bis 10 g der lufttrocknen Substanz werden in einer Platinschale bei anfangs kleiner Flamme verbrannt.

Es ist zweckmäßig, sobald ein vollständiges Verkohlen stattgefunden hat, die Flamme zu löschen; es findet alsdann mitunter durch allmähliches Verglimmen im Innern der verkohlten Substanz ein fast vollständiges Veraschen statt, worauf man in den meisten Fällen zur Erzielung einer schön weißen Asche nur nötig hat, die Substanz einmal mit Wasser anzufeuchten, zu trocknen und nun noch einige Zeit einer stärkeren Flamme auszusetzen.

Bei Stoffen, welche viel Salze enthalten, ist man gezwungen, die noch Kohlenteile enthaltende Asche mit Wasser auszulaugen und den Rückstand weiter zu verbrennen. Man erhält in kurzer Zeit auf diese Weise eine tunlichst von Kohle freie Asche, welche mit der erhaltenen Lauge vereinigt, zur Trockne verdampft, nochmals schwach geglüht und gewogen wird. Zur Ermittelung des Gehaltes an „Reinasche“, d. h. der von Kohle, Sand und Kohlensäure freien Asche, verfährt man nach S. 200 u. f.

VIII. Bestimmung des Sandes in den Futtermitteln.

Bezüglich des Sandgehaltes der Futtermittel hat der Verband landw. Versuchs-Stationen i. D. R. folgendes vereinbart:

Die qualitative Prüfung aller Futtermittel auf Sand bezw. mineralische Beimengungen ist obligatorisch zu machen, und es ist, sobald die Vorprüfung die Anwesenheit von mehr als normalen Mengen ergibt, die quantitative Bestimmung auszuführen.

Der Sand in den Futtermitteln kann, besonders wenn er grobkörnig ist, das Gebiß beschädigen, unter Umständen in den Falten des Labmagens sich festsetzen und schwere Verdauungsstörungen hervorrufen.[1])

Zur schnellen Bestimmung des Sandes sind verschiedene Vorschläge[2]) gemacht.

a) Chloroformprobe. 5 oder 10 g des Futtermittels werden in einem Reagenzglase mit Chloroform geschüttelt, kurze Zeit stehen gelassen, die ausgeschiedenen mineralischen Beimengungen gesammelt und gewogen.



Fig. 44. Sedimentierglas nach E. Spaeth (1:5).

b) Verfahren von A. Stutzer. 10 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit Alkohol durchfeuchtet, darauf mit 300—400 ccm 1 %-iger Salzsäure übergossen und gekocht. Beim Umrühren setzt sich Sand, Erde usw. auf dem Boden des Becherglases ab; der Sand wird von der überstehenden Masse durch Dekantation gereinigt, auf einem Filter gesammelt, verascht und gewogen.

c) Verfahren von A. Emmerling.[3]) Als schwere Flüssigkeit dient eine vollkommen gesättigte Lösung von Zinksulfat von etwa 1,43 spezifischem Gewicht — 1 kg kristallisiertes Salz auf 725 g Wasser —. Die Vorprüfung führt man im Reagenzröhrchen aus, das man zur Hälfte mit der Zinksulfatlösung füllt, über welche man vorsichtig Wasser schichtet. Man schüttet dann etwa einen Teelöffel des Futtermittels auf das Wasser und rührt lebhaft mit einem Draht, ohne die untere Lösung viel aufzurühren. Man erkennt alsdann, ob stark lichtbrechende Sandkörner nach unten sinken, und unterscheidet 3 Fälle: Sand = 0, Sand vorhanden, aber augenscheinlich unbedeutend, Sand in solcher Menge vorhanden, daß die gewichtsanalytische Bestimmuug erforderlich wird. Bei einzelnen Futtermitteln, wie Erdnußmehlen, läßt sich ein sicheres Urteil nur durch die Gewichtsanalyse erlangen, da die an den organischen Teilen haftenden staubartigen Sandkörnchen beim Rühren nicht vollständig niederfallen.

Um den Sand nach demselben Grundsatz nicht allein auszuführen, sondern auch in Substanz zu gewinnen, kann man sich eines E. Spaethschen Scheidetrichters in Form eines Sektglases mit Hahn bedienen (vergl. Fig. 44). Nachdem sich der Sand in der Höhlung des Hahnes angesammelt hat, schließt man den Hahn, reinigt das Glas und kann dann die angesammelten Körnchen zum Zweck der Wägung und näheren Prüfung leicht gewinnen. Dieses Verfahren kann in manchen Fällen als Ausweg dienen, wo das gewichtsanalytische Verfahren infolge reichlichen Vorhandenseins stark verkieselter Spelzen Schwierigkeiten bietet.

Da diese Verfahren aber, wie A. Emmerling für sein Verfahren selbst hervorhebt,[4]) nur annähernd richtige Ergebnisse liefern, im letzten Falle auch die ständige

[1]) F. Barnstein teilt (Landw. Versuchs-Stationen 1902, **56**, 417) sogar einen Fall mit, wo der Magen eines Ochsen nach Verzehrung von einem Gerstenschrot, das 2,6 % hellen Sand enthielt, so viel Sand aufgenommen hatte, daß das Eingehen des Ochsen nach Ansicht des Tierarztes hierauf zurückgeführt werden mußte.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1893, **43**, 357.

[3]) Nach einer Privat-Mitteilung.

[4]) Landw. Versuchs-Stationen 1896, **47**, 221.

Beibehaltung der Reinheit und Konzentration der Zinksulfatlösung mit Schwierigkeiten verbunden ist, so bestimmt man den Sand- und Ton- (Erde-) Gehalt am sichersten in der Weise, daß man 5 oder 10 g des Futtermittels einäschert, die Asche in verdünnter Salzsäure löst, die Lösung filtriert, auswäscht, den Rückstand vom Filter in eine Schale spült, zur Entfernung der ausgeschiedenen Kieselsäure mit Sodalösung unter Zusatz von etwas Natriumhydroxyd kocht, die Lösung durch dasselbe Filter filtriert, den Rückstand auswäscht, einäschert und als Sand + Ton wägt.

Nach dem Beschlusse der landw. Versuchs-Stationen i. D. R.[1]) soll in den Jahresberichten die Beobachtung über den Sandgehalt der Futtermittel tabellarisch zusammengestellt werden und zwar nach folgender Anordnung: Sand unter 1 %, 1—1,5 %, 1,5—2,0 %, 2—3 %, 3 % bis Höchstgehalt.

Nicht selten kommt in den Futtermitteln, besonders in den englischen Graupenabfällen auch eine erhebliche Menge kohlensaurer Kalk — herrührend von Mörtel oder Mauerputz als Zusammenfegsel bezw. bei den Graupenabfällen angeblich von einem Zusatze von kohlensaurem Kalk bei der Herstellung der Graupen — vor; seine Menge läßt sich aus einer Bestimmung der Kohlensäure in dem natürlichen Futtermittel (nach S. 15) berechnen oder aus einer Bestimmung des Kalkes in der Asche schließen, wobei in letzterem Falle die mittlere Menge des in dem betreffenden Futtermittel enthaltenen Kalkes abgezogen werden muß.

IX. Prüfung der Futtermittel auf ihre Neigung zu Schimmelbildung oder Fäulnis von A. Emmerling.[2])

Zu den Kulturversuchen dienen Erlenmeyer-Kölbchen von etwa 50 ccm Inhalt, welche, mit Baumwolle verschlossen, durch mehrstündiges Erhitzen im Thermostaten auf etwa 150° sterilisiert sind. In diese Kölbchen füllt man die zu untersuchenden Stoffe mittels ausgeglühter Gerätschaften: bei pulverförmigen Stoffen Löffel, hergestellt aus Draht und Kupferblech, bei Ölkuchen sog. Löffelbohrer. Von Ölkuchen spannt man ein Stück in den Schraubstock und bohrt eine frische Bruchfläche an, so daß das sich bildende Pulver unmittelbar in das untergehaltene Erlenmeyer-Kölbchen fällt. Es wird dann eine zur Herstellung breiartiger Beschaffenheit genügende Menge Wasser, welche vorher durch Kochen sterilisiert wurde, zugesetzt. Die Baumwollverschlüsse werden in üblicher Weise an ihrer Außenseite angebrannt. Man füllt etwa 6 Kölbchen, von denen 4 im Brutofen auf etwa 35° gehalten, 2 bei Zimmertemperatur hingestellt werden. Man untersucht von den warm gehaltenen Pröbchen 2 nach 1 Tag, 2 nach 2 Tagen, die bei Zimmertemperatur stehenden erst nach 3 Tagen.

Es wird der Geruch, die Reaktion des Breis, die etwaige Anwesenheit von Schimmel, nötigenfalls die Art des Schimmels festgestellt. Die als „Fäulnis" zu bezeichnenden Erscheinungen geben sich äußerlich durch die Reaktion, durch den Geruch, durch schleimige, häutige Beschaffenheit (Zooglöen), oft auch durch Ammoniak- oder Heringsgeruch beim Zusatz von etwas Natronlauge zu erkennen. Solche Proben enthalten dann oft nur wenig Schimmel. In vielen Fällen ringt die Fäulnis mit der Schimmelbildung und man sieht dann die Zooglöen von Schimmel durchwachsen. Der Befund bei Zimmertemperatur ist praktisch und insofern von Bedeutung, als es vielfach üblich ist, Futterstoffe längere Zeit vor der Verfütterung als Brei anzurühren. Liegt eine ausgesprochene Neigung zur raschen Fäulnis oder Schimmelbildung vor, so ist ein solches Verfahren bei der Fütterung zu vermeiden.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1904, **60**, 216.

[2]) Nach einer Privat-Mitteilung.

Im übrigen handelt es sich bei dem Keimkastenverfahren insbesondere darum, auf einem leicht ausführbaren Wege festzustellen, ob ein Futtermittel in feuchter Wärme das allgemeine Verhalten seiner Art zeigt, oder ob es wesentlich in auffallender oder verdächtiger Weise davon abweicht. Wenn dies der Fall ist, so wird es oft gerechtfertigt sein, einige Vorsicht bei der Verwendung der Futtermittel zu empfehlen, unter Umständen auch von ihr ganz abzuraten. Weitere allgemeine Regeln lassen sich vorläufig nicht aufstellen. Die Verwertung des Verfahrens für die Beurteilung der Beschaffenheit muß dem Sachverständigen überlassen bleiben und wird auch diesem nur möglich sein, wenn er durch öftere Untersuchung von Futtermitteln derselben Art eine grundlegende Erfahrung in dieser Richtung sich erworben hat. Auf eine Feststellung etwaiger schädlichen pathogenen Bakterienarten wird sich der untersuchende Chemiker in der Regel nicht einlassen können, wohl aber unter Umständen sich auf Grund seiner Voruntersuchung veranlaßt sehen, einen Bakteriologen von Fach um eine weitere eingehende Untersuchung anzugehen.

B. Untersuchung der Futtermittel im besonderen.

I. Grün- und Rauhfutter.

1. Probenahme. Wenn die zur Untersuchung zu verwendende Probe der mittleren Beschaffenheit eines größeren Haufens oder Vorrates möglichst nahe entsprechen soll, so läßt man die ganze Futtermasse umstechen und nimmt von verschiedenen Stellen des Vorrates jedesmal eine Hand voll heraus, im ganzen 10—20 und mehr Einzelproben. Die so entnommene größere Menge des Futters wird tunlichst gemischt, entweder vom Einsender oder im Laboratorium auf der Häcksellade zu feinem Häcksel zerschnitten und der Häcksel gehörig durcheinandergemengt, bevor man zu der Probenahme für die Analyse schreitet; hierzu genügt etwa $^1/_2$—1 kg.

Von Grünfutter ist eine größere Menge in natürlichem Zustande — um eine größere Wasserverdunstung zu vermeiden — erforderlich, nämlich 5—10 kg. Das Zerschneiden zu Häcksel wird im Laboratorium vorgenommen.

Bei genauen Fütterungsversuchen muß man von dem betreffenden, den Tieren zugewogenen Futter während der ganzen Dauer der Fütterungszeit alltäglich bezw. alle 2 oder 3 Tage eine Hand voll (besser noch jedesmal einen aliquoten Teil) zurücklegen, vor Staub und Wasserverlust usw. bewahrt aufheben und dann später das Ganze zu feinem Häcksel zerschneiden, um daraus die für die Untersuchung bestimmte Probe zu entnehmen. Oder wenn es sich um ein gleichmäßiges lufttrocknes Futter handelt, welches bei der Aufbewahrung keine Änderung erleidet, so kann man auch die täglichen Futtermengen für die ganze Fütterungszeit abwägen, in besonderen, vor Verunreinigung geschützten Behältern aufbewahren und die zur Untersuchung dienende Mittelprobe sofort mit abwägen. Oftmals wird es zweckmäßig sein, die fein zerschnittene Masse zunächst mittels Siebe in verschiedene Teile zu zerlegen und von jedem Teil eine aliquote Menge abzuwägen.

2. Zerkleinerung und Wasser-Bestimmung. Von dem feinen Häcksel wird eine bestimmte Gewichtsmenge (also bei Trockenfutter etwa 500—1000 g, bei Grünfutter 4000—5000 g) abgewogen, auf Hürden mit Papierunterlage in dünner Schicht ausgebreitet, in einem Lufttrockenschrank[1]) bei etwa 50—60° so lange vorgetrocknet, bis die Masse bröcklig und spröde geworden ist und mit der Schrotmühle gemahlen bezw. gepulvert werden kann. Alsdann nimmt man die Hürden heraus, läßt das getrocknete Futter einige Stunden an der Luft liegen, damit es bei gewöhn-

[1]) In den agrik.-chem. Laboratorien hat man für den Zweck große, 1,5 m hohe, 70—80 cm tiefe und breite Trockenschränke, welche durch einen um die Feuerung gelegten Luftkanal (event. auch durch Gasflamme) oder durch Wasserdampf mittels Heizrippenkörper oder Heizschlangen erwärmt werden.

licher Lufttemperatur wieder so viel Wasser aufnimmt, als etwa beim Mahlen aufgenommen werden könnte, wägt dann die Gesamtmasse zurück und pulvert mit der Schrotmühle.

Als Schrotmühlen sind eine ganze Anzahl in Gebrauch; am weitesten sind für den Zweck zur Zeit die Excelsior-Schrotmühlen[1]) verbreitet, die sowohl für Hand- als Kraftbetrieb (Wasser- und Elektromotoren) eingerichtet werden und ein sehr feines Mahlgut zu liefern imstande sind; meistens genügt die mit der geringsten Leistungsfähigkeit (A I); wo eine genügende Wasser- oder elektrische Kraft zur Verfügung steht, kann man auch eine solche von größerer Leistungsfähigkeit anwenden.

M. Märcker hatte seinerzeit zum staubfeinen Pulvern noch eine besondere Pulver- oder Zerkleinerungsmühle[2]) hergestellt; diese Vorrichtung erfordert indes viel Kraft und verhütet auch nicht genügend das Verstäuben oder Herausschleudern von gepulverter Masse, so daß sie sich nur wenig Eingang verschafft hat.

Von der gepulverten Masse werden 5—10 g in Trockenkölbchen abgewogen und einige Zeit bei 105° weiter getrocknet, um alles Wasser zu entfernen und zu bestimmen.

Die Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes ist folgende: Angenommen, es seien

	I. Rauhtrockenfutter	II. Grünfutter
ursprünglich abgewogen	1005,28 g	4020,55 g
diese geben nach dem Trocknen bei 50—60° .	921,10 „	598,68 „
Ferner mögen von der vorgetr. Substanz . .	7,5865 g	8,1435 g
bei 105° noch verlieren.	0,5216 „	0,4587 „
also Wasser in Prozent enthalten	6,87 %	5,63 %
oder Trockensubstanz	93,13 „	94,37 „.

Man kann nun die in 921,10 g noch vorhandene Wassermenge nach der Gleichung $x : 921{,}10 = 0{,}5216 : 7{,}5865$ oder einfacher nach dem Ansatz $\frac{921{,}10 \times 6{,}87}{100} = 63{,}279$ g berechnen; diese, von 921,10 g abgezogen, ergeben den wirklichen Trockensubstanzgehalt. Aber noch einfacher ist es, wenn man von der letzteren prozentigen Trockensubstanz ausgeht und auf die ursprüngliche Masse direkt berechnet; wenn die bei 50—60° vorgetrocknete Substanz 93,13 % bezw. 94,37 % Trockensubstanz enthält, so ergibt sich für die ursprüngliche Masse:

Rauhfutter $\frac{921{,}10 \times 93{,}13}{100} = 857{,}820$ g Grünfutter $\frac{598{,}68 \times 94{,}37}{100} = 564{,}974$ g,

also prozentiger Gehalt der ursprünglichen Masse an Trockensubstanz:

$$\frac{857{,}820 \times 100}{1005{,}28} = 85{,}33\,\% \qquad \frac{564{,}974 \times 100}{4020{,}55} = 14{,}05\,\%.$$

3. Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgt nach den vorstehend beschriebenen Verfahren in der lufttrocknen Substanz. Um die gefundenen Ergebnisse auf ursprüngliche Substanz zu berechnen, hat man die gefundenen Zahlen einfach nach der Gleichung:

für I. (Rauhtrockenfutter) $x : 85{,}33 = 1 : 93{,}13$ (= 0,9162) mit 0,9162,
für II. (Grünfutter) $x : 14{,}05 = 1 : 94{,}37$ (= 0,1489) mit 0,1489

zu multiplizieren.

---

[1]) Die Excelsiormühlen werden von dem Eisenwerke Gaggenau, Aktien-Gesellschaft Gaggenau (Baden) geliefert. Auch hat Th. Körner eine Mühle dieser Art in Chem.-Zeitung 1903, 27, 502 beschrieben; diese und andere Mühlen liefert auch die Firma Fr. Hugershoff in Leipzig.

[2]) Diese wird von Mechaniker Dreefs in Halle a. S. geliefert.

Für gewöhnlich wird man indes die für die lufttrockne Substanz gefundenen Zahlen erst auf wasserfreie und von da auf ursprüngliche Substanz berechnen, um auch die Zusammensetzung der Trockensubstanz zu finden. Man hat dann die gefundenen Zahlen nach der Gleichung:

$$\text{I. } x : 100 = 1 : 93{,}13 \ (= 1{,}074) \text{ mit } 1{,}074,$$
$$\text{II. } x : 100 = 1 : 94{,}37 \ (= 1{,}059) \text{ mit } 1{,}059$$

zu multiplizieren, um die Zusammensetzung der Trockensubstanz zu erhalten, und die Prozentzahlen hierfür mit $\frac{85{,}33 \times 1}{100} = 0{,}8533$ (für I.) und mit 0,1405 (für II.) zu multiplizieren, um die prozentige Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz zu finden. Ein Beispiel wird dieses näher erläutern.

I. Rauhtrockenfutter (Wiesenheu).

	Lufttrockne Substanz %	mal 1,074 =	Trockensubstanz %	mal 0,8533 =	Ursprüngliche Substanz %
Wasser	6,87		—		14,67
Rohprotein	9,58		10,29		8,78
Rohfett	2,57		2,76		2,36
N-freie Extraktstoffe	46,60		50,03		42,68
Rohfaser	28,97		31,11		26,55
Asche	5,41		5,81		4,96.

II. Grünfutter (Rotklee vor der Blüte).

	Lufttrockne Substanz %	mal 1,059 =	Trockensubstanz %	mal 0,1405 =	Ursprüngliche Substanz %
Wasser	5,63		—		85,95
Rohprotein	18,67		19,77		2,78
Rohfett	3,87		4,09		0,57
N-freie Extraktstoffe	40,76		43,26		6,07
Rohfaser	21,55		22,82		3,21
Asche	9,52		10,08		1,42.

II. Sauerfutter, Pressfutter (Ensilage), Schnitzel (frisch und eingesäuert).

Die Probeentnahme, Vorbereitung für die Untersuchung, die Wasserbestimmung und Berechnung erfolgt wie unter No. I bei Rauh- und Grünfutter.

Sollte das Sauer- und Preßfutter sehr wasserreich sein, so daß Wasser abtropft oder doch ins Papier eindringt, so muß das Vortrocknen bei 50—60° in großen flachen Porzellanschalen oder emaillierten Eisenschalen vorgenommen werden.

Beim Trocknen dieser Futterstoffe geht ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak und ein Teil der organischen Säuren in Form von flüchtigen Säuren (Essigsäure usw.) verloren; man findet daher für diese Futterstoffe durch die angegebene Wasserbestimmung leicht zu wenig Trockensubstanz. Für ganz genaue Untersuchungen ist daher die Menge der flüchtigen Stickstoff-Verbindungen und Säuren durch Bestimmung in der frischen und getrockneten Substanz zu ermitteln und die Differenz der in üblicher Weise gefundenen Trockensubstanz zuzuzählen. Für die Bestimmung des Stickstoffs und der freien Säuren an sich ist dieser Umstand ganz unbedingt zu beachten.

O. Kellner[1]) fand z. B. erhebliche Verluste an Stickstoff im Sauerfutter, wenn er den flüchtigen Stickstoff in Form von Ammoniak usw. nicht berücksichtigte.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1885, 32, 56 und Chem.-Zeitung 1890, 14, 905.

Auch findet man in dem bei 50—60° vorgetrockneten Sauerfutter entweder keine oder doch erheblich weniger freie Säure als im frischen Zustande. Um daher Gesamt-Stickstoff und freie Säure zu finden, darf man nicht, wie bei Trockenfutter, die vorgetrocknete, sondern man muß die ursprüngliche frische Masse verwenden.

1. Gesamt-Stickstoff. Zur Ermittelung des Gesamt-Stickstoffs kann man wie folgt verfahren:

a) 100 g (bei feinstengeligen) oder 200 g und mehr (bei grobstengeligen Massen) des tunlichst fein zerschnittenen Sauer- bezw. Preßfutters werden wie bei Stallmist (S. 131, b) in 100—200 ccm der für das Kjeldahl-Verfahren benutzten Schwefelsäure, welche sich in einer geräumigen, vorher nebst Pistill gewogenen Porzellanschale befindet, nach und nach in kleinen Mengen eingetragen, indem man mit dem Pistill langsam rührt und die härteren Stücke leise zerdrückt. Man trägt erst eine neue Menge ein, wenn die vorherige der Hauptsache nach zergangen ist. Bei feinstengeligen und feuchten Futtermassen zergeht alles infolge der natürlichen Erhitzung verhältnismäßig rasch zu einem gleichmäßigen, mehr oder weniger dünnen Brei; bei grobstengeligen Massen (wie Mais, Lupinen usw.) unterstützt man die Aufschließung dadurch, daß man die Schale in ein mäßig erwärmtes Sandbad setzt und unter öfterem Umrühren mit dem Pistill so lange erhitzt, bis die gröberen Stücke zergangen sind. Alsdann läßt man unter Bedecken der Schale erkalten, wägt und verwendet von dem tüchtig durchgerührten gleichmäßigen Brei 30—50 g zur weiteren vollständigen Verbrennung. Diese werden direkt in die für die Kjeldahl-Bestimmungen verwendeten Kolben auf einer größeren Wage, die noch 1 cg anzeigt, — diese Genauigkeit ist für die angewendete größere Menge ausreichend — abgewogen, mit noch weiteren 10 ccm Schwefelsäure, sowie 1 Tropfen Quecksilber versetzt, anfänglich mit ganz kleiner Flamme erhitzt und diese erst gesteigert, wenn das überschüssige Wasser verdampft ist. Im übrigen wird wie sonst verfahren.

Auf diese Weise erhält man stets gleichmäßige und übereinstimmende Ergebnisse für den Stickstoffgehalt dieser Futtermittel.

Ist in dem Sauerfutter eine beträchtlichere Menge Salpetersäure vorhanden oder zu vermuten, so nimmt man auf 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure ursprünglich etwa 100 ccm Phenol-Schwefelsäure (vergl. S. 141, a).

b) Nach O. Kellner (l. c.) befeuchtet man die zerschnittene Sauerfuttermasse mit verdünnter Salzsäure, trocknet hiermit bei 50—60°, zermahlt die vorgetrocknete Masse und bestimmt den Stickstoff in der lufttrocknen Substanz. Auf diese Weise wird nach Kellners Versuchen das freie Ammoniak bezw. kohlensaure Ammon vor Verflüchtigung geschützt. Zwar fällt durch die Bindung von Salzsäure die Bestimmung der Trockensubstanz etwas zu hoch aus, indes wird dieses Plus durch die Verflüchtigung von aromatischen Stoffen und flüchtigen Säuren mehr als aufgewogen. Nach F. W. A. Woll[1]) soll indes die Besprengung mit Salzsäure beim Trocknen des Sauerfutters nicht oder nur unwesentlich mehr an Stickstoff ergeben haben.

c) Ferner kann man 100—200 g fein zerschnittenes Sauerfutter in einen weithalsigen Kolben füllen, diesen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschließen, durch dessen eine Öffnung ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens führt und durch dessen andere Öffnung ein Glasrohr bis unter den Pfropfen mündet; ersteres Rohr dient als Zuleitungs-, letzteres als Ableitungsrohr. Man setzt den Kolben in ein Wasserbad, erwärmt dieses bis zum Kochen und leitet trockne,

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1889, **36**, 161.

ammoniakfreie Luft durch, indem man die aus dem Kolben austretende Luft durch verdünnte Schwefelsäure streichen läßt. Letztere versetzt man nach hinreichendem Durchleiten von trockner, ammoniakfreier Luft mit überschüssiger, gebrannter Magnesia, destilliert mit vorgelegtem Kühler, indem man die Dämpfe in titrierter Schwefelsäure auffängt und diese wie üblich zurücktitriert. Auf diese Weise erfährt man den flüchtigen Ammoniak-Stickstoff, den man zu dem in der lufttrocknen, gepulverten Substanz gefundenen Stickstoff hinzuaddiert, um die gesamte Menge Stickstoff zu erhalten. Hierbei muß man selbstverständlich den in der lufttrocken gemachten Substanz gefundenen Stickstoff erst auf die frische natürliche Substanz umrechnen und zu diesem den für die frische Substanz gefundenen Ammoniak-Stickstoff hinzuaddieren.

2. Freie Säuren. 100 g oder 200 g des tunlichst fein zerschnittenen, gut gemischten Sauerfutters werden in einen weithalsigen 1 oder 2 Liter-Kolben gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und unter öfterem tüchtigen Umschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Darauf filtriert man 100 oder 200 ccm ab und titriert mit Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Die gefundene Menge Säure rechnet man je nach dem Vorwalten der einen oder anderen auf Essigsäure oder Milchsäure um (1 ccm N.-Alkalilauge entspricht 0,060 g Essigsäure oder 0,090 g Milchsäure).

Um über die Natur der Säuren Aufschluß zu erhalten, werden 200 ccm des Filtrats mit vorgelegtem Kühler — am besten unter Einleiten von Wasserdampf — bis auf etwa 100 ccm abdestilliert, das Destillat in derselben Weise mit Alkalilauge titriert und diese Säure als freie Essigsäure berechnet.

Die rückständigen 100 ccm werden mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit etwas Schwefelsäure wie vorhin destilliert, das Destillat wieder titriert, um so die Menge der gebundenen flüchtigen Säure (Essigsäure) zu finden.

3. Fett. Der Ätherauszug der getrockneten Sauerfuttermasse schließt stets mehr oder weniger freie organische Säuren bezw. aromatische Stoffe ein. Um diese annähernd aus dem Fett zu entfernen, wird der Ätherauszug wiederholt mit kochend heißem Wasser durchgeschüttelt, filtriert und das rückständige, an der Luft abgetrocknete Fett wieder in Alkohol oder Äther gelöst, letztere verdunstet und der Rückstand, nach hinreichendem Trocknen bei 90—100°, gewogen.

III. Schlempe, Pülpe, Treber, Trester usw.

Für die Probenahme ist zu berücksichtigen, daß der Inhalt der Bottiche bezw. Gefäße, worin sich diese dickflüssigen Massen befinden, tüchtig durchgerührt und die Probe wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, besonders im Sommer, alsbald nach der Entnahme untersucht werden muß.

1. Wasser. Nur die Treber und Trester lassen sich durch flaches Ausbreiten in großen Schalen bei etwa 50—60° vortrocknen und dann wie bei No. I Grünfutter weiter behandeln. Man wendet für den Zweck 1,0—1,5 kg frische Treber an. Bei den verschiedenen Schlempesorten ist ein Vortrocknen bei etwa 50° meistens nicht möglich, weil sie nach dem Trocknen so fest an den Wandungen der Porzellanschalen haften, daß die eingetrocknete Masse kaum mit mechanischen Hilfsmitteln von den Wandungen loszutrennen ist.

Man verfährt daher bei diesen Futtermitteln zur Wasserbestimmung zweckmäßig in der Weise, daß man etwa 50—100 g der gut durchgeschüttelten bezw. gut durchgemischten Masse in einer flachen, wenn nötig mit geglühtem Sand be-

schickten und mit einem Uhrglase bezw. einer Glasplatte zu bedeckenden Porzellanschale abwägt, den Inhalt erst auf dem Wasserbade eindunstet, dann im Trockenschrank bei 105—110° so lange trocknet, bis annähernde Gewichtsbeständigkeit eingetreten ist. Für ganz genaue Bestimmungen des Wassergehaltes empfiehlt sich ein Austrocknen im Vakuum bei 100°.

Hat man die Treber usw. wie unter No. I (Grünfutter) vorgetrocknet und gemahlen, so verfährt man zur weiteren Untersuchung der lufttrocknen Substanz, wie unter A S. 208 und ff. angegeben ist.

Läßt sich diese Art Futtermittel indes hinreichend, wie Schlempe, ohne vorgetrocknet zu werden, mischen, so daß man in 10—50 g eine genügende Durchschnittsprobe voraussetzen kann, so verwendet man einfacher und rascher zu den weiteren Bestimmungen die frische, natürliche Masse, nämlich:

2. Stickstoff. 10—20 g bezw. so viel Substanz, als 1—2 g Trockensubstanz entsprechen, werden direkt mit Schwefelsäure usw. versetzt und nach Kjeldahl verbrannt; oder man kann sie auch erst in Hofmeisterschen Glasschälchen unter Zusatz von etwas Gips auf dem Wasserbade eindunsten, dann samt Schälchen zerdrücken, in einen Kolben bringen und weiter nach Kjeldahl verbrennen. Versetzt man die ursprüngliche Substanz direkt mit Schwefelsäure, so muß man, um ein Verspritzen zu vermeiden, erst mit kleiner Flamme erwärmen, bis das Wasser verdunstet ist.

Die Trennung der einzelnen Stickstoff-Verbindungen erfolgt wie unter A (S. 209 u. ff.).

3. Fett. 30—70 g der frischen Substanz, etwa 5—10 g Trockensubstanz entsprechend, werden in Hofmeisterschen Glasschälchen mit geglühtem Sand und etwas Gips (wie bei Milch) auf dem Wasserbade eingedampft, dann mehrere Stunden im Trockenschranke bei 95—100° getrocknet, aufs sorgfältigste verrieben und wie üblich mit wasserfreiem Äther ausgezogen.

4. Freie Säuren. Diese werden wie bei Sauerfutter usw. (S. 258) bestimmt.

Vielfach wird der Maische zur Erzielung einer reineren, kräftigeren Gärung Schwefelsäure zugesetzt, nämlich auf 50 kg Schrot 90—120 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. Solcherweise gewonnene Schlempe kann daher, wenn die Säure nicht mit Schlämmkreide, wie anzuraten, abgestumpft ist, freie Schwefelsäure enthalten; es berechnen sich für 50 kg Schrot 120—180 g freie Schwefelsäure (SO_3).[1]

Zum Nachweis der freien Schwefelsäure, welche dadurch nachteilig wirkt, daß sie dem Blut Alkali entzieht, kann man die bei „Essig" angeführten Verfahren kaum verwenden. Man wird daher in solchen Fällen am zweckmäßigsten eine vollständige Aschenuntersuchung (Bestimmung sämtlicher Basen und Mineralsäuren und zwar letztere in der mit Natriumkarbonat-Zusatz hergestellten Asche) ausführen, um nach Umrechnung auf Salze zu ersehen, ob freie Mineralsäure übrig bleibt. Hierbei kann man die Schwefelsäure direkt in einer abgewogenen Menge Schlempe durch Filtrieren und hinreichendes Auswaschen im Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum fällen, während man zur Bestimmung der Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium oder auch etwas Kalihydrat und Salpeter (vergl. Aschenuntersuchung S. 197 und 198) eindampft, verascht und diese in der Asche bestimmt.

5. Zucker, Dextrin. Falls eine Bestimmung dieser erforderlich ist, verfährt man (nötigenfalls nach Konzentration) mit einer entsprechenden Gewichtsmenge nach S. 226—237.

[1]) Zum Nachweis freier Schwefelsäure kann man unter Umständen etwas einengen und mit Alkohol fällen, wie bei Wein (vergl. Chem. Centralbl. 1891, I, 1018).

6. Rohfaser. 15—40 g Schlempe bezw. Treber, 2—3 g Trockensubstanz entsprechend, werden unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Schlempe direkt nach S. 245 unter 1 oder auch nach dem Eindunsten wie unter 2 S. 249 behandelt.

7. Asche. 25—50 g werden in einer Platinschale erst auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann wie üblich verascht.

Die Stärkeschlempen sind meistens sehr arm an Mineralstoffen (besonders an Kali- und Phosphorsäure).

8. Alkohol. Sollte die Bestimmung des Alkohols, welcher gewöhnlich nur in Spuren in der Schlempe vorhanden ist, gewünscht werden, so werden nach M. Märcker 3 l Schlempe in eine geräumige Retorte gebracht, welche in einem Wasserbade erhitzt wird und durch deren Tubus man mittels eines bis auf den Boden der Retorte reichenden Glasrohres Wasserdampf einleitet, und so 300 ccm bei vorgelegtem Kühler abdestilliert; man ermittelt das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit und berechnet den Alkoholgehalt nach der Alkohol-Tabelle; jedem Alkoholometergrad im Destillat entspricht $^1/_{10}$ Volumprozent Alkohol in der Schlempe. Bei geringem Gehalt an Alkohol empfiehlt es sich, die 300 ccm nochmals zu destillieren und von 100 ccm Destillat das spez. Gewicht zu bestimmen.

Zum qualitativen Nachweise des Alkohols verzetzt man das Destillat mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Teil Jodkalium auf 5—6 Teile Wasser), fügt darauf verdünnte Kalilauge zu, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, stellt kurze Zeit in heißes Wasser und läßt ruhig erkalten; bei Anwesenheit von Alkohol bildet sich ein gelber, kristallinischer Absatz von Jodoform, bei geringer Menge ein deutlicher Geruch nach Jodoform.

9. Glyzerin. Nach H. v. Törring[1]) enthalten die Branntweinschlempen im natürlichen Zustande 0,155—0,300 % Glyzerin oder 2,5—3,9 % der Trockensubstanz.

Zur quantitativen Bestimmung wird das Filtrat von 30 g Schlempe samt dem Nachwaschwasser in einer Schale auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 ccm eingedampft, 15 g gebrannter Gips hinzugefügt, die zu erhärten beginnende Masse gut verrieben und das erhaltene Pulver im Heberextraktionsapparat etwa 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird unter Zusatz von 10—20 ccm Wasser bis zur völligen Verjagung des Alkohols erwärmt und darauf die wässerige, Glyzerin enthaltende Lösung der Destillation unterworfen. Zu dem Zweck wird die Lösung in eine etwa 100 ccm fassende Retorte umgefüllt, welche sich in einem mit Thermometer versehenen Luftbade von Eisenblech befindet; die Retorte steht luftdicht mit einem Liebigschen Kühler und das umgebogene Endstück des inneren Kühlrohres desgl. durch einen mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossenen, starkwandigen Kolben in Verbindung; durch die eine Öffnung des Pfropfens geht das umgebogene Endstück des Kühlrohres bis in die Mitte des Kolbens, durch die andere Öffnung führt ein Glasrohr zu einer Wasserluftpumpe; in die letztere Verbindung ist ein Quecksilbermanometer eingeschaltet. Die Wasserluftpumpe muß die Luftverdünnung bis auf die Tension des Wasserdampfes herstellen können.

Zuerst wird das Luftbad auf 150—170° erwärmt, bis alles Wasser in die Vorlage überdestilliert ist; dann verbindet man mit der Wasserstrahlpumpe, evakuiert und destilliert unter Steigerung der Temperatur auf 190—210°; um die letzten Spuren Glyzerin aus dem Destillationsrohr zu entfernen, läßt man 3—4 ccm Wasser in die erkaltete Retorte tröpfeln und destilliert ohne Anwendung des Vakuums bei 150—170° im Luftbade weiter.

In dem 10—15 ccm betragenden Destillat, welches nicht mehr als 0,2 g Glyzerin in 0,5—1 %-iger Stärke enthalten darf — bei geringerem oder höherem Gehalt konzentriert oder verdünnt man entsprechend —, bestimmt man nach v. Törring das Glyzerin dadurch, daß man das Destillat mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm einer 10 %-igen Natronlauge unter wiederholter Abkühlung längere Zeit kräftig durchschüttelt, bis das Glyzerinbenzoat fest geworden ist. Die hart gewordene Masse wird schließlich nach dem Zerreiben in der alkalischen Flüssigkeit auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, 2—3 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen; 0,385 g Glyzerinbenzoat entsprechen 0,1 g Glyzerin.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1889, **36**, 29.

IV. Melasse und Melassemischfutter.

Die Melasse und Melassemischfutter haben in den letzten Jahren nach Einführung der neuen Zuckerfabrikationssteuer, wonach auch der aus Melasse gewonnene Zucker versteuert werden muß, was früher nicht der Fall war, eine stetig wachsende Verwendung zur Fütterung erfahren.

Bei der Melasse unterscheidet man die gewöhnliche, bei der Gewinnung des Rohzuckers abfallende Melasse, die Raffinerie-Melasse und die Rest-Melasse (von der Verarbeitung der ersten Melasse auf Zucker mittels des Strontianverfahrens usw.). Letztere Melasse wird aber kaum mehr gewonnen und die ersten beiden Sorten haben im Durchschnitt eine nahezu gleiche chemische Zusammensetzung.

Da die Verfütterung der Melasse selbst wegen ihrer klebrigen Beschaffenheit mit Schwierigkeiten verbunden ist, vermischt man sie für den Handel mit trocknen Futtermitteln (oder auch Torfstreu), die als „Melasseträger" dienen.

Als Melasseträger werden angewendet: getrocknete Rübenschnitzel, getrocknete Biertreber, getrocknete Kartoffelpülpe, Weizenkleie, Erdnußkleie, Maiskeimkuchenmehl, Palmkernmehl, Torfstreu u. a., und zwar entweder für sich allein oder im Gemisch miteinander; andere Sorten sollen einen Zusatz von Blut erhalten und werden Blut-Melasse genannt. Mit Milch-Melasse bezeichnet man verschiedene Mischungen, welche aber nur zum Teil Milch als Zusatz enthalten; in manchen Fällen sind darin sehr minderwertige Melasseträger wie Reisspelzen, Erdnußkleie gefunden, in einem anderen Falle fanden wir Palmkernmehl und etwas Erdnußmehl. Das Verhältnis von Melasse zu den Melasseträgern ist großen Schwankungen unterworfen, nämlich auf 50—70 % Melasse 50—30 % Melasseträger. Die Zusammensetzung dieser Art Futtermittel erhellt aus folgenden Zahlen, welche durchweg das Mittel von vielen Untersuchungen bilden:[1])

Bezeichnung:	Wasser	Stickstoff-Substanz ($N \times 6{,}25$)	Fett (Ätherauszug)	Saccharose	Sonstige stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Rohzucker-Melasse . .	22,50 %	10,25 %	—	51,45 %	8,70 %	—	7,10 %
Raffinerie-Melasse . . .	22,50 „	11,10 „	—	50,80 „	8,30 „	—	7,30 „
Trockenschnitzel-Melasse	14,25 %	9,30 %	0,65 %	22,65 %	35,50 %	11,80 %	5,85 %
Trockentreber-Melasse .	15,70 „	15,85 „	2,55 „	28,30 „	19,60 „	12,90 „	5,10 „
Malzkeim-Melasse . . .	19,08 „	13,52 „	0,42 „	34,65 „	19,70 „	4,79 „	7,84 „
Weizenkleie-Melasse . .	22,90 „	12,70 „	1,10 „	27,80 „	24,90 „	4,00 „	6,60 „
Maiskeim-Melasse . . .	18,30 „	15,30 „	3,60 „	30,50 „	22,60 „	3,80 „	5,90 „
Palmkernmehl-Melasse .	20,00 „	11,15 „	1,80 „	31,80 „	23,10 „	4,80 „	7,35 „
Torfmull-Melasse . . .	24,22 „	8,37 „	0,56 „	35,14 „	19,08 „	5,71 „	6,92 „
Blut-Melasse	14,50 „	18,75 „	1,90 „	19,87 „	18,58 „	18,35 „	8,55 „
Milch-Melasse (sog.) . .	20,13 „	21,04 „	2,21 „	20,40 „	19,25 „	7,86 „	8,11 „

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Stickstoff-Verbindungen der Melasse fast ausschließlich aus Amiden (Asparagin, Glutaminsäure, Leucin, Tyrosin), ferner aus Betaïn, Xanthinkörpern usw. und nur zu etwa 5 % aus wirklichem Protein bestehen. Die Melasseträger wie Torfmull, Erdnußschalenkleie und Getreideschalen bezw. -Spelzen besitzen nicht nur keinen Futterwert, sondern beeinträchtigen sogar die Ausnutzung des sonstigen Futters. Es sollte daher die Bezeichnung der Melassemischfuttermittel den vorhandenen Melasseträger zum Ausdruck bringen.

Bezüglich der Untersuchung und der Gehaltsgrenzen gelten besondere, von dem Verbande deutscher landw. Versuchs-Stationen getroffene Vereinbarungen.

[1]) Vergl. hierzu: M. Schmoeger, Landw. Versuchs-Stationen 1904, 59, 83.

1. Bestimmung des Wassers. In den Melassemischfuttern kann der Gehalt an Wasser wie üblich bestimmt werden. Von der Melasse selbst oder ähnlichen sirupartigen Massen wägt man entweder 3—5 g in einer mit geglühtem Seesande beschickten, vorher gewogenen Schale ab, verdünnt, um eine gleichmäßige Mischung mit dem Sande zu bewirken, mit entsprechenden Mengen Wasser, oder man nimmt von einer wässerigen Lösung von bekanntem Gehalt — die zur Zuckerbestimmung verwendet werden soll — 25 oder 50 ccm, gibt diese in die mit geglühtem Sande beschickte, vorher gewogene Platinschale, trocknet zuerst im Wasserbade und darauf im Trockenschrank bei 100—105° bis zur Gewichtsbeständigkeit.[1]) Auch kann man sich statt der mit geglühtem Sande beschickten Schalen der flachen Nickelschalen (wie bei Milch) oder der flachen Platinschalen (wie bei Wein) bedienen, wobei zu beachten ist, daß die angewendete Menge nur so groß sein darf, daß der Trockenrückstand 1—2 g beträgt.

Für ganz genaue Trockensubstanz-Bestimmungen empfiehlt sich ein Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100°.

„Der Wassergehalt darf[2]) bei Melasse-Kraftfutter und ähnlichen Gemischen höchstens 20%, bei Torfmelasse höchstens 25% betragen. Ein Überschuß über diese Gehaltsgrenzen ist als eine entsprechende Wertsverminderung der Ware anzusehen. Auch ist bei Melassefutter-Gemischen gegebenenfalls darauf hinzuweisen, daß ein mehr als 20% betragender Wassergehalt die Haltbarkeit des Futtermittels um so mehr gefährdet, je höher derselbe über der Grenzzahl von 20% liegt.“

2. Bestimmung des Stickstoffs (vergl. S. 137). Man kann bei reiner Melasse (also ohne Aufsaugungsmittel) die zur Zuckerbestimmung dienenden Flüssigkeiten (10 g zu 250 ccm) verwenden, indem man aliquote Teile (25 oder 50 ccm) zunächst unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure auf einer kleinen Flamme im Kjeldahl-Kolben bis auf einen kleinen Rest (10—15 ccm) eindunstet, erkalten läßt, dann allmählich, um ein zu starkes Aufschäumen der Masse zu verhindern, mit 20 ccm der vorgeschriebenen Schwefelsäure versetzt und wie üblich weiter verbrennt. Von Melassemischfutter verwendet man direkt abgewogene 1—2 g Substanz wie üblich.

Der so in der Melasse oder dem Melassemischfutter gefundene Stickstoff, multipliziert mit 6,25, darf aber nicht als Rohprotein angesehen werden, weil der größte Teil der Stickstoff-Verbindungen der Melasse aus Amiden und anderen nicht proteinartigen Verbindungen besteht. Daher soll der Gesamt-Stickstoff mal 6,25 in der Melasse als „Stickstoff-Substanz“ und in Melasse-Mischfuttermitteln als „Stickstoffh. Substanz“, herstammend aus Melasse und dem betreffenden Futtermittel bezeichnet werden. Außerdem soll nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen[3]) i. D. R. den Mitgliedern anheimgegeben werden, je nach Befinden für die stickstoffhaltigen Stoffe in der Trockensubstanz gewöhnlicher Melassen 2,16% Stickstoff = 13,5% Nh-Substanz und für die der Restmelasse 0,69% Stickstoff = 4,3% Nh-Substanz in Anrechnung zu bringen. Wird die Stickstoff-Substanz der Melasse auf diesem Wege ermittelt, so ist dies in den Untersuchungs-Attesten anzugeben.

3. Bestimmung des Fettes. 25 g des Melassemischfutters werden 3 Stunden bei 80° getrocknet, nach dem Erkalten und Wägen auf der Gruson- oder Malzmühle gemahlen; von dem Pulver werden dann 5 g auf einem Saugfilter oder im Goochschen Tiegel mit etwa 100 ccm kaltem Wasser unter Auftropfen vom

[1]) Diese wird in zucker- und dextrinreichen Massen selten genau erreicht; sie geben nur schwer alles Wasser ab; trocknet man sie aber zu lange, so bräunen sie sich und nehmen unter Umständen infolge Aufnahme von Sauerstoff sogar etwas an Gewicht zu.

[2]) Vergl. Landw. Versuchs-Stationen 1901, 57, 21 und 1902, 58, 137.

[3]) Ebenda 1901, 55, 10.

Zucker befreit,[1]) der Rückstand in üblicher Weise bei 95° getrocknet und mit Äther ausgezogen.[2])

4. Bestimmung des Zuckers. Die Bestimmung des Zuckers kann nach Auflösen einer bestimmten Menge in 200 oder 500 ccm, Filtrieren und Invertieren eines aliquoten Teiles des Filtrates gewichtsanalytisch (S. 229) erfolgen oder auch durch Polarisation nach dem Vorschlage von K. Müller[3]) wie folgt:

25 g Melassefuttermittel werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 300 ccm eingewogen, mit 250 ccm Wasser etwa $^1/_4$ Stunde unter öfterem Umschwenken ausgezogen, darauf filtriert. Von dem Filtrat werden 100 ccm in einem Kölbchen mit einer Messerspitze voll Tannin (0,015—0,020 g) versetzt; nach Durchschütteln hiermit werden 10 ccm des üblichen Bleiazetats, ferner 10 ccm einer 5 $^0/_0$-igen Alaunlösung, endlich ein Messerspitzchen voll Tonerdehydrat zugemischt, filtriert und polarisiert.

Beispiel: Angenommen, die Polarisation nach Ventzke-Soleil betrage 10,3 Grad, so hat man unter Berücksichtigung der Verdünnung mit 20 ccm im ganzen 10,3 + 2,06 = 12,36 Grad Drehung:

$$12{,}36 \times 0{,}26048 = 3{,}22 \text{ g Zucker in 100 ccm.}$$

Die Gesamtmenge Flüssigkeit beträgt	250,0 ccm,
dazu Wasser aus Melassefuttermittel, z. B. Torfmelasse (mit 25 $^0/_0$ Wasser) .	6,3 „
zusammen	256,3 ccm,

also in 25 g Torfmelasse $\frac{256{,}3 \times 3{,}22}{100} = 8{,}25$ g oder 33 $^0/_0$ Zucker.

Nimmt man in der Melasse 48 $^0/_0$ Zucker im Durchschnitt an, so besteht die Torfmelasse aus 69 $^0/_0$ Melasse und 31 $^0/_0$ Torf.

5. Bestimmung der Rohfaser in dem Melassemischfutter vergl. S. 245 und 249.

6. Bestimmung der Asche. Bei der Veraschung der Melasse und des Melassemischfuttermittels sind, um eine vollständige Verbrennung zu erzielen, die S. 195 angegebenen Hilfsmittel zu beachten.

7. Nachweis der Natur des Melasseträgers. Dieser Nachweis erfolgt nach Aufschließung der Substanz mikroskopisch. Vielfach dienen ganz wertlose oder die Verdauung gar beeinträchtigende Zusätze (z. B. Erdnußhülsen, Torfmehl) als Melasseträger.

8. Nachweis von Blut in sog. Blutmelasse. Zum Nachweis von Blut in Melasse kann man sich desselben Verfahrens bedienen, welches A. Emmerling u. a. für den Nachweis von Blut in Blutdünger (S. 166) angegeben haben.

9. Bestimmung des Gehaltes an Melasse bezw. Melasseträger in Melassemischfutter. Hierzu hat der Verband landw. Versuchs-Stationen i. D. R. folgenden Beschluß gefaßt:[4])

„Die Bestimmung des Gehaltes der Melassemischungen an Melasseträgern und an Melasse ist bis auf weiteres entweder durch Bestimmung der wasserunlöslichen Trockensubstanz (Verfahren Schmoeger) oder

---

[1]) Die vorherige Entfernung des Zuckers ist deshalb notwendig, weil er das Fett einschließt und die Einwirkung des Äthers auf dasselbe behindert. Beim Auswaschen mit Wasser können aber leicht Verluste auch an Fett stattfinden.

[2]) Selbstverständlich muß die so gefundene Fettmenge auf das entsprechende ursprüngliche Gewicht umgerechnet werden. Einfacher dürfte es daher sein, daß man entweder die Hälfte (= 12,5 g ursprüngliche Substanz) oder $^1/_5$ des getrockneten Rückstandes (= 5 g ursprüngliche Substanz) anwendet. Wenn der Trockenrückstand sich überhaupt nicht mahlen läßt, so muß man die ursprüngliche Substanz (10 g) direkt mit Wasser ausziehen, den Rückstand trocknen und weiter mit Äther behandeln.

[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1896, **47**, 249. Das Verfahren ist, wie K. Müller selbst hervorhebt, nicht genau, genügt aber den praktischen Bedürfnissen.

[4]) Landw. Versuchs-Stationen 1904, **60**, 214.

durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines wässerigen Auszuges (Verfahren Neubauer) auszuführen. Die Versuchs-Stationen sind aufzufordern, durch eine Vervollständigung der von Schmoeger und Neubauer angegebenen Korrektionszahlen für den wasserlöslichen Teil des Melasseträgers Material zu liefern für eine etwa nötig werdende Richtigstellung derselben."

Das Verfahren von M. Schmoeger[1]) besteht in folgendem:

„5 g der vorgetrockneten und gemahlenen Mischung werden zur Lösung der Melasse mit 10 bis 20 ccm kaltem Wasser angerührt und sodann auf einem Saugfilter oder in einem größeren Goochschen Tiegel unter weiterem Auftropfen von kaltem Wasser ausgewaschen. Das gesamte Waschwasser soll etwa 100 ccm betragen. Der Rückstand wird bei 95° getrocknet (zweckmäßig erst auf offenem Wasserbad, dann im Wassertrockenschrank). Aus dem Gewicht des gefundenen Wasserunlöslichen berechnet man unter Berücksichtigung des in Lösung gegangenen Teiles der Trockensubstanz des Melasseträgers[1]) und des durchschnittlichen Wassergehaltes des lufttrocknen Melasseträgers (cfr. die gebräuchlichen Futtermitteltabellen) den Prozentgehalt der Melassemischung an Melasseträger oder Melasse."

H. Neubauer bestimmt die Menge der Melasse in Melassemischfutter wie folgt:

M bedeutet das spezifische Gewicht der Melassetrockensubstanz (1,69),
T das Gewicht der in 1 g Trockensubstanz des Aufsaugungsmaterials enthaltenen wasserlöslichen Stoffe (ausgedrückt in Gramm), unter gewissen Voraussetzungen aus dem spezifischen Gewicht ihrer Lösung berechnet (im Mittel etwa 0,046),[2])
w das Gewicht der in einer Melasselösung enthaltenen Wassermenge (Gramm),
s' das direkt beobachtete spezifische Gewicht einer reinen Melasselösung,
s das direkt beobachtete spezifische Gewicht des aus einem Melassemischfutter hergestellten wässerigen Auszuges,
s" das direkt beobachtete spezifische Gewicht des wässerigen Auszuges eines Aufsaugungsmaterials.
a die zur Untersuchung verwendete Gewichtsmenge Trockensubstanz des Melassemischfutters (Gramm),
x das gesuchte Volumen der in dem Mischfutter enthaltenen Melassetrockensubstanz in ccm, also
Mx das gesuchte Gewicht der Melassetrockensubstanz in Gramm.

Löst man Mx g, entsprechend x g Melassetrockensubstanz in so viel Wasser auf, daß das Volumen der Flüssigkeit v beträgt, und ist das spezifische Gewicht dieser Lösung s', so besteht die Gleichung:

$$Mx + v - x = vs'.$$

Durch weitere Beziehungen zwischen den einzelnen Größen erhält man schließlich das Gewicht der Melasse-Trockensubstanz durch folgende Gleichung:

$$Mx = M \cdot \frac{v(s-1) - aT}{M(1-T) - 1}.$$

Behufs Ausführung des Verfahrens werden 3 g bei etwa 100° bis zum beständigen Gewicht getrocknet; es seien 7,86 % Wasser = 92,14 % Trockensubstanz gefunden.

---

[1]) Vergl. G. Schmoeger, Landw. Versuchs-Stationen 1902. 57, 27. Dort werden z. B. als ungelöst von der Trockensubstanz (Schmoegersche Konstanten) angegeben:

Palmkern-mehl	Trockne Biertreber	Trocken-schlempe	Malzkeime	Trocken-schnitzel	Torf	Weizenkleie
90,2 %	95,1 %	90,7 %	62,4 %	90,2 %	99,5 %	82,3 %.

[2]) Für Biertreber ist T z. B. = 0,025, Brennereitreber = 0,018, Erdnußhülsen = 0,026, Malzkeime = 0,153, Palmkernmehl = 0,039, Rübenschnitzel = 0,046, Torffaser = 0,007.

In ein tariertes, etwa 200 ccm fassendes Erlenmeyer-Kölbchen werden 10,00 g Substanz gebracht, darauf aus einer Pipette 100 ccm Wasser zugegeben, das Ganze gewogen, das Kölbchen sofort mit einem auch an der unteren Fläche dicht an das Glas anschließenden Gummistopfen verschlossen und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach Verlauf dieser Zeit wird in ein 25 ccm fassendes Reischauersches Pyknometer filtriert, nach dem Temperieren auf 15° auf die Marke eingestellt und durch Wägung das spezifische Gewicht des Filtrats bestimmt. Man hat dann alle notwendigen Unterlagen.

Es wird vorausgesetzt, daß

$$M = 1{,}69 \text{ und } T = 0{,}046 \text{ ist.}$$

Kölbchen + 10 g Substanz + Wasser wiegt	149,790	g
Kölbchen leer	39,763	„
Also Gewicht des zugesetzten Wassers	100,027	g
Gewicht des in der Substanz schon enthaltenen Wassers . .	0,786	„
also W =	100,813	g
Die angewendete Menge Trockensubstanz beträgt a = . . .	9,214	„
Als spezifisches Gewicht der Lösung wurde gefunden s = .	1,0145	„

Setzt man alle diese Werte in die oben abgeleitete Formel ein, so erhält man:

$$Mx = 1{,}69 \frac{100{,}813\,(1{,}0145 - 1) - 9.214\,.\,0.046}{1{,}69\,(1 - 0{,}046) - 1{,}0145} = 1{,}69 \frac{1.4618 - 0.4238}{1{,}6123 - 1{,}0145}$$

$$= 1{,}69\,.\,\frac{1{,}0380}{0{,}5978} = 2{,}93 \text{ g.}$$

Es sind also in den 10 g angewandter Substanz 2,93 g, entsprechend 29,3 % Melassetrockensubstanz, enthalten.

Die Verfahren von Schmoeger wie Neubauer liefern beide richtige Ergebnisse; auch zeigt H. Neubauer,[1]) daß zwischen der von ihm benutzten Größe T und der Konstanten von Schmoeger (wasserunlöslicher Anteil der Trockensubstanz des Melasseträgers) eine Beziehung besteht.

10. Garantien im Handel mit Melassefutter. An die Verkäufer von Melassefuttermitteln ist nach dem Beschlusse des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R. die Anforderung zu stellen, daß sie nicht allein für bestimmte Gehalte an Nährstoffen und an Melasse, sondern auch für die Art der vorhandenen Melasseträger Garantie leisten.

11. Wertschätzung der Melassefuttermittel. Der Wert des Melassemischfutters ist nach dem Marktpreise der das Futter zusammensetzenden Stoffe, also der Melasse und sonstigen Zusätze zu bemessen.

V. Peptonfutter.

Unter diesem Namen werden verschiedene Erzeugnisse verstanden. Nach einem Vorschlage von A. Braun in Wiesbaden soll man saure Milch, Kartoffeln und Getreideschrot zu einem Brei verarbeiten, diesen durch Erwärmen auf 62,5° „peptonisieren“, darauf durch Zusatz von Natriumkarbonat alkalisch machen und mit fein zerhackter Pankreasdrüse vom Schwein vermischen. In ähnlicher Weise wie vorstehendes „Schweinefutter“ soll Milch durch direkten Zusatz von Natriumkarbonat und Pankreassaft peptonisiert werden. Da derartige Erzeugnisse sehr wenig haltbar sind, so setzen sie ihrer Anwendung von selbst Schranken.

Ein anderes, von R. Plönnis angegebenes und von den „Deutschen Peptonwerken“ auf dem Berliner Viehhof angewendetes Verfahren besteht angeblich darin,

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1904, **60**, 243.

daß man die Schweine bis etwa zwei Stunden vor dem Schlachten mit Gerstenschrot füttert, den mit Speichel und Magensaft durchtränkten Speisebrei sammelt, bei 40° mit Blut vermischt, nach Peptonisierung behufs Auflockerung mit Heuhäcksel versetzt, das Ganze zwei Stunden kocht, trocknet und mahlt. Die Versuchs-Station Halle a. S. fand für ein solches Erzeugnis:

Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
13,7 %	51,9 %	0,9 %	17,3 %	7,0 %	9,2 %.

Das vorstehende Verfahren ist dann von R. Plönnis[1]) dahin abgeändert, daß das verwendete Blut erst mit direktem Dampf von 6—8 Atm. gekocht, das ausgeschiedene Protein-Gerinnsel mit dem Inhalt der Schweinemägen und mit getrocknetem Panseninhalt der Rinder gemischt, das Ganze erhitzt und schließlich getrocknet wird; diese Masse wird angeblich nochmals mit getrocknetem Pansen- bezw. Blättermageninhalt versetzt und dem staubfein gemahlenen Pulver Melasse als Bindemittel zugesetzt. Nach den Untersuchungen von B. Schulze[2]) zeigte dieses Peptonfutter anfänglich große Schwankungen, z. B. 16,5—22,1 % Wasser, 13,0—24,4 % Stickstoff-Substanz in festem Stoff, 4,3—5,9 % Melasse-Stickstoff-Substanz, 19,9—27,7 % Zucker usw. In letzter Zeit scheint das Peptonfutter eine gleichmäßigere Beschaffenheit angenommen zu haben, indem es durchschnittlich ergab:[3]) 23,8 % Rohprotein, 18,3 % Reinprotein, 1,0 % Fett, 30,8 % Zucker, 43,0 % sonstige stickstofffreie Extraktstoffe.

Auch lauten die Berichte über Fütterungsversuche mit dem Peptonfutter allgemein sehr günstig. Das rechtfertigt aber immer noch nicht seine Anwendung; denn diese hängt, abgesehen davon, daß das Peptonfutter leicht schädliche Stoffe bezw. Keime enthalten kann, von seinem Preise ab und dieser muß infolge der Herstellungsunkosten für gewöhnliche Fütterungszwecke stets zu teuer werden.[4]) Auch muß die Zusammensetzung dem Namen entsprechen, d. h. es muß als Peptonfutter auch wirklich Pepton enthalten; letzteres konnten aber B. Schulze wie auch wir in einigen Proben nicht oder nur in geringer Menge nachweisen.

Zur Bestimmung der Albumosen bezw. Peptone werden 10 g oder mehr einige Zeit in einem $^1/_2$ l-Kolben mit Wasser unter öfterem Umschütteln behandelt, dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und durch ein trocknes Filter filtriert; von dem Filtrat werden 100 ccm einige Zeit gekocht und, wenn eine Ausscheidung von Albumin — dieses wird für sich bestimmt — stattfindet, filtriert; das Filtrat nebst Waschwasser wird auf ein kleines Volumen (40—50 ccm) eingedampft und nach S. 212 auf Albumosen und Peptone untersucht.

VI. Wurzelgewächse, Kartoffeln und Rüben usw.

1. Probenahme. Um eine gute Durchschnittsprobe von größeren Haufen zu erhalten, wählt man gute Mittelexemplare der größten, mittleren und kleineren Knollen oder Rüben der Menge nach in dem Verhältnis aus, in welchem die verschiedenen Größen vorhanden sind, und zwar von kleineren Wurzelgewächsen 20—30, von größeren 9—12 Exemplare; diese werden von den Köpfen, den anhängenden Wurzelfasern und anhaftender Erde durch Abspülen sorgfältig gereinigt, mit einem Tuch von anhaftendem Wasser befreit und einige Stunden an der Luft liegen gelassen.

[1]) Illustrierte Landw. Zeitung 1902, No. 28.
[2]) Mitteilungen d. D. Landwirtschafts-Gesellschaft 1902, Stück 13.
[3]) Ebenda 1904, Stück 2.
[4]) Vergl. J. Hansen, Deutsche Landw. Presse 1902, 49.

Darauf werden die sämtlichen Exemplare gewogen, um das Durchschnittsgewicht zu erhalten; wenn die größeren, mittleren und kleineren Exemplare getrennt untersucht werden sollen, werden auch deren Gewichte getrennt ermittelt.

2. Bestimmung des Wassers. Die sorgfältigst gereinigten Knollen oder Rüben werden in tunlichst dünne Scheiben geschnitten, die Scheiben an vorher gewogenen Messingdrähten mit Bügel (oder auch an Fäden) aufgereiht, gewogen, in einen Trockenschrank gebracht und bei 50—60° so lange getrocknet, bis die Schnitte hinreichend spröde sind behufs Zerkleinerung mit der Schrotmühle.

Im ganzen verwendet man 700—1500 g.

Um eine tunlichst große Anzahl Exemplare verwenden zu können, teilt man die Knollen und kleineren Rüben in 2 Hälften und zerschneidet je die eine Hälfte zu dünnen Scheiben.

Aber auch das würde für große Rübenkörper bei Anwendung von mehreren Exemplaren zu viel zum Trocknen geben. Diese teilt man daher kreuzweise in 4 Teile und nimmt von jedem Viertel eine oder mehrere entsprechende Schnitte. Nach dem Trocknen läßt man sie einige Stunden an der Luft liegen, wägt und zerkleinert auf einer geeigneten Schrotmühle.

Von der vorgetrockneten, gepulverten Substanz werden 5—10 g bis zur Beständigkeit des Gewichtes bei 105—110° weiter getrocknet; die Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes erfolgt wie bei No. I (Grünfutter) S. 255 u. f.

In anderen Fällen kann man auch den Gehalt an Wasser bezw. an Trockensubstanz in der Weise bestimmen, daß man von dem feinen, mit einer Kartoffel- oder Rübenreibe hergestellten, gut durchgemischten Brei 100—200 g in flachen Porzellanschalen erst auf dem Wasserbade eindunstet, dann anhaltend bis zur annähernden Beständigkeit des Gewichtes bei 105—110° im Trockenschranke weiter trocknet. Sicherer ist die völlige Austrocknung im Vakuum bei 100°.

3. Die Bestimmung der übrigen Bestandteile erfolgt in der lufttrocknen Substanz nach den unter A S. 208—251 angegebenen Verfahren.

Für die Darstellung des wässerigen Auszuges nimmt man entweder eine entsprechende Menge der lufttrocknen Substanz oder auch des feinen, gut durchgemischten Breies und behandelt diese wiederholt mit ausgekochtem, kaltem Wasser.

Will man bloß Glukose und Saccharose bestimmen, so zieht man 2 bis 3 g der lufttrocknen Substanz wiederholt mit 80—85 %-igem Weingeist aus, bringt die Auszüge auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt hiervon aliquote Teile zur Bestimmung der Zuckerarten nach S. 227—234.

Die Bestimmung des Zuckers in „Zuckerrüben" ist weiter unten besprochen.

Soll auch eine Bestimmung der Stärke — z. B. in Kartoffeln — vorgenommen werden, so verreibt man eine etwa 3—4 g Trockensubstanz entsprechende Menge Kartoffel- bezw. Rübenbrei mit kaltem Wasser und läßt unter wiederholtem tüchtigen Durchrühren eine Stunde stehen. Hierauf gießt man die Flüssigkeit, ohne den Bodensatz aufzurühren, auf ein Filter von gut filtrierendem Fließpapier; zuletzt wird das Ungelöste auf das Filter gebracht, mit kaltem Wasser unter Beihilfe einer Wasserluftpumpe vollständig ausgewaschen, das Filter auf eine Glasscheibe ausgebreitet und der Inhalt sorgfältig in ein 150—200 ccm fassendes Fläschchen gespült, die Wassermenge auf etwa 200 ccm gebracht und die Stärke, wie S. 238 u. f. angegeben ist, bestimmt. Vergl. auch das Verfahren von Baumert und Bode S. 241.

Die Bestimmung der Asche ist in zuckerhaltigen Rüben oder Flüssigkeiten wegen der schweren Verbrennung der eingeschlossenen Kohle durchweg recht

schwierig; um eine kohlefreie Asche zu erhalten, muß man die S. 194 unter 2a angegebenen Hilfsmittel benutzen.

4. Spezifisches Gewicht. Es wird wie bei Kartoffeln ermittelt (vergl. „Spiritusfabrikation").

Man hat aus dem spezifischen Gewicht der Rüben, ähnlich wie bei Kartoffeln, auf deren Gehalt an Trockensubstanz geschlossen, indes besitzen diese Angaben nicht die Genauigkeit wie bei Kartoffeln.

Für die Untersuchung der Kartoffeln und Zuckerrüben zu technischen Zwecken gelten noch besondere Vorschriften, welche bei Zucker- und Spiritusherstellung näher beschrieben werden.

VII. Ölsamen.

Die Ölsamen lassen sich wegen ihres großen Fettgehaltes durchweg nicht mit der Schrotmühle zerkleinern; sie müssen in einem geriffelten eisernen Mörser tunlichst fein zerquetscht und verrieben werden, was wegen der Geschmeidigkeit der Samen sehr leicht gelingt. Die Untersuchung dieser fetthaltigen Masse geschieht, wie unter A (S. 208—251) angegeben ist. Es bleibt nur noch folgendes zu beachten:

1. Für die **Fettbestimmung** füllt man die zerquetschte Masse (5 g) wie sonst in die Papierhülse, setzt diese für sich allein in ein Porzellanschälchen, trocknet 1—2 Stunden bei 90—100° und spült, falls Fett in das Schälchen eingedrungen sein sollte, dieses mit Äther in den Heberextraktionsapparat bezw. in das Kölbchen und zieht wie sonst 3—4 Stunden aus. Dann nimmt man die Hülse mit dem entfetteten Rückstand heraus, gibt letzteren tunlichst vollständig in einen eisernen Mörser, zerkleinert sorgfältig und zieht von neuem 2—3 Stunden aus.

Unter Umständen empfiehlt es sich, die tunlichst zerquetschte und verriebene Masse (5 g) mit geglühtem Sand (etwa 20 g) im Mörser innig zu verreiben, letzteres Gemisch in die Hülse zu bringen und auszuziehen; dabei muß die Schale wiederholt mit Äther ausgespült und letzterer in den Extraktionsapparat gebracht werden.

M. Lehmann[1]) hat für den Zweck eine kleine Extraktionsmühle[2]) hergestellt, welche genügend fein mahlt und so klein ist, daß sie mit dem Mahlgut in den Soxhletschen Apparat eingefügt werden kann.

Man hat für die Technik auch besondere sog. „Oleometer" zur Fettbestimmung angefertigt, von denen das von Vohl am weitesten verbreitet ist. Der Extraktionsapparat ist dem Soxhletschen Heberextraktionsapparat durchaus ähnlich; als Extraktionsmittel wird Kanadol, ein zwischen 37—50° siedendes Destillationserzeugnis des Petroleums, verwendet und das ausgezogene Fett nach Verdampfen des Kanadols nicht gewogen, sondern es wird, wie bei der Soxhletschen Milchfett-Bestimmung, das spezifische Gewicht des Kanadolauszuges ermittelt und daraus auf den Gehalt an Öl bezw. Fett geschlossen. Vohl hat zu dem Zweck besondere Tabellen für Rüböl, Leinöl, Hanföl, Mohnöl usw. berechnet, aus denen man den dem spezifischen Gewicht entsprechenden Fettgehalt ablesen kann.

2. Ranzigkeit der Fette (freie Fettsäuren); hierüber vergl. unter Fettbestimmung (S. 223).

3. Für die Bestimmung der **Rohfaser,** der **Stärke** und der **in Wasser löslichen Stoffe** sind die zerquetschten und zerriebenen Ölsamen vorher mit heißem Alkohol und Äther auszuziehen und dann erst weiter zu behandeln; dabei nimmt man von der ursprünglichen gut gemischten Substanz je nach dem Fettgehalt der Samen die

---

[1]) Chem.-Zeitung 1894, **18**, 412.

[2]) Zu beziehen von Max Kähler und Martini in Berlin W.

doppelte Menge oder $^1/_3$ mehr, als sonst für diese Bestimmungen genommen zu werden pflegt.

4. Bestimmung des Senfölgehaltes in den Cruciferensamen. Zur Bestimmung des Senfölgehaltes in den Cruciferensamen empfiehlt O. Förster[1]) folgendes Verfahren:

25 g der gepulverten Substanz werden in einem Glaskolben mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und nach Verlauf einer halben Stunde Wasserdampf hineingeleitet, welcher mit dem Senföl sich in einem luftdicht anschließenden, abwärts geneigten Kühler verdichtet, dessen senkrecht herabgebogene Spitze in einen etwa 250 ccm fassenden Kolben mit 50 ccm eines mit Ammoniak gesättigten Alkohols taucht, so daß die Spitze des Kühlers einige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befindet. Nachdem so viel Wasser überdestilliert ist, daß die Flüssigkeitsmenge in der Vorlage etwa 200 ccm beträgt, wird die das gebildete Thiosinamin enthaltende Flüssigkeit nach etwa 12-stündigem Stehen im verschlossenen Kolben in einem Becherglase zum Sieden erhitzt, eine zur Bindung des Schwefels mehr als ausreichende Menge von in der unten beschriebenen Weise bereitetem Quecksilberoxyd hinzugesetzt und noch einige Minuten unter Umrühren im Kochen erhalten. Vor dem völligen Erkalten wird eine zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxyds und des durch Einwirkung des Ammoniaks gebildeten Oxydimerkuriammoniumhydroxyds ausreichende Menge Cyankaliumlösung hinzugesetzt und bis zur völligen Befreiung des Schwefelquecksilbers von anderen Niederschlägen umgerührt. Das Gewicht des auf gewogenem Filter gesammelten, mit heißem Wasser ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Niederschlages von Schwefelquecksilber wird mit 0,4266 multipliziert, um das Gewicht des zur Zersetzung gelangten Senföls zu ermitteln.

Das Quecksilberoxyd wird stets frisch in der Weise bereitet, daß 25 ccm einer 4 %-igen Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt werden; es gelangt mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung.

A. Schlicht[2]) findet nach dem Verfahren von Förster zu niedrige Ergebnisse, nämlich in Prozenten des Senföles 3,4—7,2 % zu wenig. Er hat das ursprüngliche Verfahren von V. Dirks,[3]) das abdestillierte Senföl durch alkalische Permanganatlösung zu oxydieren, dahin abgeändert, daß er das Senföl wie oben in eine Lösung von Permanganat destilliert, die ungefähr 20-mal soviel Kaliumpermanganat, als zur Oxydation der anzunehmenden Senfölmenge erforderlich ist, enthält und ferner $^1/_4$ des angewendeten Permanganats an Kaliumhydroxyd. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt der Vorlage unter tüchtigem Durchschütteln erwärmt, das überschüssige Permanganat durch Zusatz von reinem Alkohol zerstört, das Ganze auf ein bestimmtes Volumen gefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats die Schwefelsäure bestimmt. Da jedoch der aus dem zugesetzten Alkohol etwa entstehende Aldehyd Kaliumsulfat reduziert haben kann, so setzt man zu dem abgemessenen Teil nach Ansäuern mit Salzsäure etwas Jod zu und fällt erst nach dem Erwärmen mit Chlorbaryum. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat berechnet sich durch Multiplikation mit 0,4249 der Gehalt an Senföl.

Dieses Verfahren hat A. Schlicht[4]) weiter wie folgt abgeändert: Man behandelt 25 g, bei starker Senfölentwickelung auch weniger, Senfsamenpulver

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1888, **35**, 209.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, **30**, 661.
[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1883, **28**, 179.
[4]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1903, **9**, 37.

zunächst mit Wasser 4 Stunden bei Zimmertemperatur, bringt dann die Masse zum Sieden und erhält sie ungefähr 15 Minuten darin. Nach völligem Abkühlen setzt man Myrosinlösung zu und läßt diese, ohne zu erwärmen, 16 Stunden einwirken. Oder man behandelt den gepulverten Samen mit 300 ccm Wasser, in welchem 0,5 g Weinsäure gelöst sind, 16 Stunden bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen war der Entwickelungskolben von vornherein mit der eine alkalische Permanganatlösung enthaltenden Vorlage verbunden. Nach dem Digerieren wird in beiden Fällen unter Vermeidung jeglicher Kühlung möglichst viel aus dem Entwickelungskolben abdestilliert. Die Bestimmung der bei der Oxydation des Senföls entstandenen Schwefelsäure erfolgt wie vorhin angegeben.

M. Passon[1]) hat vorgeschlagen, das Senföl in 50—75 ccm Eisessig aufzufangen, indem noch gleichzeitig eine 2. Vorlage mit 20 ccm Schwefelsäure hinzugefügt wird, das ganze Destillat in einem Kjeldahl-Kolben einzuengen und nach Kjeldahl zu verbrennen.

1 Teil Stickstoff = 7,0715 Teile Senföl, oder 1 ccm $^1/_{10}$ Normallauge = 0,0099 g Senföl.

In verschiedenen Raps- und Rübsensamen wurden von R. Ulbricht[4]) sowie A. Schuster[2]) und Mecke[2]) nur 0,032—0,154 $^0/_0$ Senföl — letztere höchste Menge für indischen Raps — gefunden, in den zugehörigen Ölkuchen aber — auf fettfreie Substanz berechnet — erheblich mehr, nämlich 0,23—0,79 $^0/_0$ Senföl. Diese Zunahme an Senföl im Rapskuchen gegenüber der Saat wird nach Schuster und Mecke durch Erwärmen der zerkleinerten Saat auf 70° vor dem Pressen bewirkt.

E. Haselhoff[3]) konnte indes eine nennenswerte Erhöhung des Senfölgehaltes durch Erwärmen des Rapssamens auf 70° nicht feststellen und weist ferner nach, daß die Verfahren von Schlicht und Passon im wesentlichen gleiche oder bei ersterem Verfahren durchweg nur etwas höhere Ergebnisse liefern.

R. Ulbricht[4]) glaubt, daß ein Rapskuchen mit mehr als 0,5 $^0/_0$ Senföl in der Substanz noch nicht beanstandet werden darf, wenn sich der Rapskuchen im übrigen als rein und fehlerfrei erwiesen hat. Indischer Raps enthält 0,4—0,5 $^0/_0$ Senföl.

VIII. Körner und Mehle der Getreidearten und Hülsenfrüchte.

Die Körner der Getreidearten und Hülsenfrüchte lassen sich für die gewöhnliche Untersuchung durchweg im natürlichen Zustande hinreichend fein mittels der Schrotmühle zerkleinern und mahlen. Falls ein Vortrocknen erforderlich ist, verfährt man nach S. 254 unter B.

Auch ist die Bestimmung der sonstigen Bestandteile nach den unter A (S. 208 bis 251) angegebenen Verfahren auszuführen.

Zur Stärkebestimmung werden 3 g der fein gepulverten Substanz nach S. 239 unter b verwendet; dabei sind die in Wasser löslichen, in Zucker überführbaren Kohlenhydrate (Zucker, Dextrin usw.) ebenfalls zu berücksichtigen und in Abzug zu bringen.

Der Wasserauszug von Getreide- und Mehlarten filtriert oft sehr langsam, jedoch wird man das Filtrieren durch die bekannten Mittel (Wasserstrahlpumpe, Asbest-, Filzfilter nach S. 219 usw.) beschleunigen können. Am besten wird freilich eine Realsche Presse wirken[5]); auch kann man, wenn es sich hauptsächlich um

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 422.
[2]) Chem.-Zeitung 1892, **16**, 1954.
[3]) Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1898, **1**, 235.
[4]) Hannoversche land- und forstwirtsch. Zeitung 1893, 113.
[5]) W. Pillitz, Zeitschr. f. anal. Chemie 1872, **11**, 56.

die Bestimmung von Zucker und Dextrin im Wasserauszug handelt, die Substanz in einem Maßkolben einfach wiederholt mit Wasser schütteln, bis zur Marke auffüllen, einen Teil der Flüssigkeit abmessen, mit Bleiazetat unter Zusatz einiger Tropfen von Tannin- und Leimlösung fällen und hierauf filtrieren.

Es erübrigt hier noch, einige besondere Verfahren zu besprechen, nämlich:

1. Nachweis von Unkrautsamen. Als Vorprobe zum chemischen Nachweis[1]) von Unkrautsamen im Mehl kann man sich des folgenden Verfahrens von A. E. Vogl[2]) bedienen:

2 g Mehl werden in einem Reagenzrohre mit etwa 10 ccm 5 % Salzsäure enthaltendem 70 %-igen Weingeist kräftig durchgeschüttelt, nötigenfalls auch erwärmt, absitzen gelassen und im reflektierten Lichte die Färbung beobachtet, welche das abgesetzte Mehl und die überstehende Flüssigkeitssäule, besonders an ihrem freien Saume, zeigt. Ganz reine und feine Weizenmehle bleiben hierbei rein weiß und die Flüssigkeit ist vollkommen farblos, wasserhell, klar, am Saume reinweiß; bei minder reinen Weizenmehlsorten, bei den gewöhnlichen Roggen-, Hafer- und Gerstenmehlen erscheint der Saum gelblich, strohgelb, schwach gelbrötlich, bei den gröbsten Mehlen gelb oder rötlichgelb.

Eine auffällige Färbung (orange, rot, violett, blau, grün) der Flüssigkeit und besonders ihres Saumes deutet auf die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen von Samen oder Früchten, die im Ausreuter vorkommen, hin. Die Anwesenheit von Raden und Taumellolch verrät sich im feinen Weizen- und Roggenmehle durch orangegelbe, jene von Wicken durch rosenrote, violette oder purpurne, die von Wachtelweizen und Klappertopf durch blaugrüne oder grüne, jene von Mutterkorn durch fleichrote bis blutrote Farbe.

Zum Nachweis der Kornrade bezw. des darin enthaltenen eigenartigen Saponins hat A. Petermann[3]) folgendes Verfahren vorgeschlagen:

500 g Mehl werden mit 1 l Weingeist von 85 % im Wasserbade behandelt und heiß filtriert; das Filtrat wird mit absolutem Alkohol gefällt, der sich ausscheidende Niederschlag bei 100° getrocknet und mit kaltem Wasser aufgenommen. Fällt man diesen Auszug wiederum mit absolutem Alkohol, so erhält man durch Trocknen des filtrierten Niederschlages ein gelblich-weisses Pulver, welches einen bitteren, brennenden Geschmack besitzt und leicht in Wasser löslich ist; die Lösung bildet, geschüttelt, einen lang anhaltenden Schaum. Zur näheren Feststellung bedient man sich folgender Reaktion: Man versetzt Lösung oder Pulver mit Jodlösung; entsteht keine Färbung, so ist keine Stärke vorhanden; die wässerige Lösung reduziert Silber- und Fehlingsche Lösung, letztere aber erst nach Behandeln mit etwas Salzsäure (Abwesenheit von Zucker, Anwesenheit eines Glykosids); die wässerige Lösung wird durch Bleiessig, aber nicht durch Tannin oder durch Kochen gefällt (Abwesenheit von Eiweiß).

H. Medicus und H. Kober[4]) entfetten behufs Nachweises von Kornrade das Mehl erst im Soxhletschen Apparat mit Petroläther, ziehen darauf 20 g und mehr des entfetteten Mehles heiß mit 80 g Chloroform und 20 g absolutem Alkohol aus, filtrieren möglichst warm unter Zuhilfenahme der Wasserluftpumpe und dampfen das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Reines Weizenmehl hinterläßt bei dieser Behandlung geringe Mengen einer schwach gelben Substanz, während von kornradehaltigem Mehle mehr Rückstand verbleibt. Der Rückstand wird mit wenig heißem

---

[1]) Ein sicherer Nachweis der Unkrautsamen läßt sich nur mikroskopisch erbringen (vergl. weiter unten).

[2]) A. E. Vogl, Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, 1899, 24.

[3]) Bulletin de l'Academie de Belgique 1879, août.

[4]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 1077.

Wasser versetzt, filtriert und wiederum eingedampft. Bei reinem Weizenmehl bleibt ein nur sehr geringer weißer Beschlag; kornradehaltiges Mehl dagegen gibt einen bedeutend größeren, gleichfalls fast rein weißen Rückstand. Diese Rückstände mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, liefern bei kornradehaltigem Mehle nach einigen Minuten erst gelbe, dann braunrote Färbungen, während bei reinem Weizenmehl 2 Stunden lang die Schwefelsäure fast farblos bleibt. Eine auftretende schwache Rosafärbung zeigt die Gegenwart von Kornrade an. 1 % Zusatz von Kornrademehl zeigt obige Reaktion schon sehr schön. Handelt es sich um noch geringere Mengen, so muß eben eine größere Menge Mehl ausgezogen werden. Es ist empfehlenswert, gleichzeitig einen vergleichenden Versuch mit reinem Weizenmehl auszuführen.

2. Nachweis von Mutterkorn. Zum chemischen Nachweis von Mutterkorn versetzt man in einem Kölbchen nach Hofmann-Kandel[1]) 10 g des Mehles mit 20 ccm und bei Kleien mit 30 ccm über Natrium destilliertem Äther, setzt 1,2 ccm 5 %-iger Schwefelsäure zu, schüttelt gut durch und überläßt das verschlossene Kölbchen 6 Stunden der Ruhe.

Hierauf filtriert man den Kolbeninhalt durch ein kleines, vorher mit Äther angefeuchtetes doppeltes Filter in einen farblosen, bei 40 ccm mit Marke versehenen Zylinder (bezw. Reagenzrohr) und wäscht den Rückstand so lange mit Äther aus, bis das Filtrat 40 ccm beträgt. Das Filtrat wird sodann mit 1,8 ccm einer gesättigten Lösung von doppelkohlensaurem Natrium versetzt und gut durchgeschüttelt. In wenigen Minuten sondert sich ein Teil der Flüssigkeit am Boden des Zylinders ab, der bei Vorhandensein von Mutterkorn je nach der Menge eine schwache hell- bis stark dunkelviolette Färbung hat.

Man kann auf diese Weise noch 0,5 % Mutterkorn in Mehl oder Kleie (nach Hilger sogar noch 0,005—0,01 %) nachweisen. Nach L. Medicus und H. Kober (l. c.) aber ist die Reaktion von Hofmann nicht allein für Mutterkorn kennzeichnend, sondern tritt auch bei Gegenwart von Kornrade ein.

Andere Unkrautsamen (wie Sauerampfer, Knöterich-, Leguminosen- und Brassica-Arten) geben diese Reaktion nicht.

G. Lagerheim empfiehlt behufs Nachweises von Mutterkorn das mit salzsäurehaltigem Wasser behandelte Mehl mittels einer alkoholischen Lösung von Dimethylamidoazobenzol, Thionin und Safranin zu färben; hierdurch werden die Mutterkornfragmente gelb gefärbt und können schon bei schwacher Vergrößerung leicht von den blau, violett oder bunt gefärbten Fragmenten unterschieden werden.

Auf eine Arbeit zur quantitativen Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Mutterkorn von C. C. Keller[2]) sei nur verwiesen.

3. Die Bestimmung des Klebers und der Backfähigkeit eines Mehles (bezw. der Beschaffenheit des Weizens und Roggens). Die größere und geringere Backfähigkeit eines Mehles wird vielfach einzig und allein dem Gehalt des Mehles (Weizenmehles) an Kleber zugeschrieben. Es sind deshalb eine Reihe Verfahren in Vorschlag gebracht, welche darauf hinausgehen, aus einem Weizenmehl (bezw. aus einem zu Mehl gemahlenen Weizen) den Kleber durch Auswaschen abzuscheiden und die Menge wie Güte des Klebers zu ermitteln. Auf diesem Grundsatz beruhen das Aleurometer von Boland[3]) und das Farinometer von K. W. Kunitz[4]) in Reudnitz bei Leipzig.

[1]) Vergl. H. Lauck, Landw. Versuchs-Stationen 1894, **43**, 303.
[2]) Schweiz. Wochenschr. für Chem. und Pharm. 1894, 44 und 121.
[3]) Vergl. O. Dammers Lexikon der Verfälschungen, 1887, S. 545.
[4]) Vergl. Fr. Nobbe in Landw. Versuchs-Stationen 1885, **31**, 184.

Zur quantitativen Bestimmung des Klebers werden nach den Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker[1]) 25 g Mehl mit 13 ccm Wasser — am besten gesättigtem Gipswasser — in einer Porzellanschale mit Hilfe eines Spatels zu einem gleichmäßigen Teig verknetet. Man läßt diesen Teig mit einem Glase bedeckt 1 Stunde lang liegen und wäscht ihn frei oder in einem Beutel von feiner Müllergaze eingeschlagen unter dem dünnen Strahle der Wasserleitung so lange aus, bis das Waschwasser klar, also frei von Stärke abläuft. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Verlusten das ablaufende Wasser durch ein Sieb aus feiner Müllergaze (No. 12) oder feinem Messinggewebe (vergl. S. 175) fließen zu lassen, um auf diesem etwa losgerissene Kleberteile schließlich zu sammeln. Der erhaltene Kleber wird in frischem Zustande gewogen, die äußeren Eigenschaften — Farbe, Dehnbarkeit — ohne Verzug festgestellt und in einem abgewogenen Teile die beim Trocknen bei 105° verbleibende Trockensubstanz ermittelt.

Die Bestimmung des Klebers ist mindestens zweimal auszuführen.

Nach Boland werden 30 g Mehl mit 15 g Wasser zu einem Teig angerührt, dieser einige Zeit (1—3 Stunden) stehen gelassen und entweder in einem Leinentuch oder auf einem Haarsieb durch einen Wasserstrahl unter fortwährendem Kneten ausgewaschen, der erhaltene Kleber frisch gewogen, alsdann (7 g davon) in dem Aleurometer auf Dehnbarkeit bezw. Zähigkeit geprüft. Kunitz verwendet entweder ebenfalls den ausgewaschenen Kleber oder direkt den Teig aus dem ganzen Mehl.

Oser macht einen Teig aus dem Mehl und prüft den Grad der Festigkeit einfach durch Drücken mit dem Finger; je fester der Teig, desto besser ist das Mehl.

Die internationale Jury für die Wiener Weltausstellung[2]) gründete ihr Urteil auf Ermittelung der Menge Wasser, welche das Mehl zur Teigbildung gebrauchte; je mehr Wasser erforderlich ist, desto mehr Kleber enthält das Mehl.

Robbin[3]) behandelt 24 g Mehl mit 186,5 ccm verdünnter Essigsäure bei 93° und prüft das spezifische Gewicht der geklärten Lösung; je höher das spezifische Gewicht der Lösung ist, desto mehr Kleber soll vorhanden und desto besser soll das Mehl sein.

Nach R. Heinrich[4]) besteht kein bestimmtes Verhältnis zwischen Backfähigkeit und Klebergehalt. Die Brauchbarkeit der Weizensorten für Backzwecke soll das Produkt der Multiplikation des Klebergehaltes mit der Volumvermehrung bilden.

Halenke und Mößlinger[5]) konnten ebenfalls auf Grund mehrjähriger Beobachtungen keine regelmäßigen Beziehungen zwischen der Backfähigkeit und dem Klebergehalt feststellen; dagegen glauben sie in folgendem Verfahren ein Mittel zur Feststellung der Güte der Mehle gefunden zu haben:

2 g Mehl werden mit 100 ccm Wasser und zwar unter allmählichem Zufügen in einer Porzellanschale fein zerrieben, darauf in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült, welcher $1^1/_2$—2 Stunden in einem Wasserbade bei 60—70° und zuletzt kurze Zeit bei 100° erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und im Filtrat wie üblich der Zucker (auf Maltose umgerechnet) bestimmt; sie fanden so Maltose:

	Weizen	Roggen
Gutes Mehl	10—20 %	10—15 %.
Schlechtes Mehl	40—50 „	30—50 „

[1]) Vergl. Vereinbarungen z. einheitl. Untersuchung usw., Berlin 1899, Heft II, S. 15.
[2]) Wagners Handbuch d. Technologie 3, 71.
[3]) Dinglers Polytechn. Journal 147, 452.
[4]) Zweiter Bericht der Versuchs-Station Rostock, 1894, 213.
[5]) Korrespondenzbl. d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chemie 1884, No. I.

R. Kayser[1]) konnte jedoch diese Ergebnisse nicht bestätigen; er erhielt z. B. für gut backfähiges Mehl nach vorstehendem Verfahren mehr Maltose, als für schlecht backfähiges Mehl.

Fr. Günther[2]) berücksichtigte außer der Maltose nach dem Verfahren von Halenke und Mößlinger auch noch die ursprünglich vorhandene Menge Maltose (bezw. Zucker) und die freie Milchsäure. Für die Bestimmung der letzteren wurden 10 g Mehl mit einer gleichen Menge gereinigten Sandes in einer Reibschale innig gemischt, in eine Papierhülse gebracht und in einem Soxhletschen Fettextraktionsapparat 12 Stunden mit absolutem Alkohol ausgezogen; man bringt die Lösung auf 100 ccm und bestimmt in der einen Hälfte nach Verjagen des Alkohols die Menge Zucker (auf Maltose berechnet) nach Allihn-Soxhlet, in der anderen Hälfte die freie Säure (als Milchsäure berechnet), indem man sie mit Lackmustinktur versetzt, so lange kocht, bis keine Farbenveränderung mehr statthat, und wie üblich titriert. Günther fand auf diese Weise:

Bestandteile:	Roggenmehl, gut:			Roggen, ausgewachsen (Mehl nicht backfähig):			Weizenmehl, gut:		
	Niedrigstgehalt %	Höchstgehalt %	Mittel %	Niedrigstgehalt %	Höchstgehalt %	Mittel %	Niedrigstgehalt %	Höchstgehalt %	Mittel %
Milchsäure	0,023	0,045	0,036	0,059	0,112	—	0,004	0,023	0,011
Maltose (ursprünglich)	0,176	0,318	0,210	0,512	1,09	—	0,035	0,106	0,053
Maltose (gebildet)	32,6	47,7	—	48,2	51,3	—	11,9	34,0	—

Hiernach zeigt das nicht backfähige Mehl aus ausgewachsenem Roggen allerdings mehr Milchsäure,[3]) auch mehr Maltose, sowohl ursprünglich vorhandene, als auch durch Säuerung bezw. Diastase gebildete; indes sind die Unterschiede so gering, daß sich hierauf kein Unterscheidungsverfahren zwischen backfähigem und nicht backfähigem Mehle gründen läßt.

M. Märcker hat daher an Stelle aller dieser Verfahren den „zunftgerechten" Backversuch nach allen Regeln der Praxis in einem wirklichen Backofen gesetzt, während U. Kreusler[4]) einen der Praxis nachgeahmten Backversuch im kleinen, wie folgt, ausführt:

25 g des zu prüfenden Mehles, 12,5 g Wasser, 0,6 g gute Preßhefe und 0,3 g Kochsalz werden in einem passenden Schälchen sorgsam und unter Vermeidung eines jeglichen Verlustes gemischt, indem man erst Hefe und Kochsalz im Wasser verrührt und dann das Mehl allmählich hinzufügt. Man bedient sich anfangs eines Spatels, später, zum besseren Durchkneten, der Hände; um Verluste durch Anhaften zu vermeiden, wird etwas Mehl aufgehoben, mit welchem man die anhaftenden Teilchen losreibt.

---

[1]) Korrespondenzbl. d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chemie 1885, No. II.

[2]) Mitteil. aus dem pharmaz. Institut in Erlangen von A. Hilger, 1889, 2.

[3]) Balland (Recherches sur les blés, les farines et le pain, Paris & Limoges 1894, 150) findet in altem Mehl ebenfalls mehr Säure, weniger Fett und Kleber, welcher dabei zum Teil in Wasser löslich wird, z. B.:

	Säure	Fett	Kleber
Mehl, 1 Monat alt	0,025 %	1,02 %	3,5 %.
„ 4 Jahre alt	0,054 „	0,20 „	2,5 „

Außerdem sollen sich in altem Mehl Alkaloïde bilden.

[4]) Nach „Die Mühle" 1887, No. 35 in Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1887, 16, 733.

Der fertiggestellte Teig wird in eine aus starkem Messingblech hergestellte Backkapsel gefüllt, welche aus einem annähernd 60 mm weiten und ebenso hohen Zylinder mit beiderseits ebengeschliffenem Rande besteht; als Deckel und Boden dient je eine etwas größer bemessene ebengeschliffene Scheibe. Nachdem der Teig mittels eines kleinen Mörserpistills mäßig fest eingedrückt ist, wird er bei offener Kapsel 2 Stunden in einem Trockenschrank bei 30° dem Aufgehen überlassen, darauf die betreffende Kapsel rasch mit dem zugehörigen Deckel und Drahtverschluß versehen und 20 Minuten lang in einem inzwischen bereits auf 250° erwärmten Ölbade[1]) ausgebacken. Man nimmt die Backkapseln rasch heraus, läßt sie erkalten, schiebt das Gebäck heraus und ermittelt das Volumen, wie folgt:

Ein zylinderförmiges Glasschälchen mit ebengeschliffenem Rande und so groß, daß beim Einbringen des größten Probegebäckes allerseits noch 8—10 mm Spielraum verbleibt, wird unter behutsamem Einrütteln mit Glasperlen bis zum Überlaufen angefüllt, der Überfluß mit einem glatten Stäbchen abgestrichen und der Inhalt in einen graduierten Zylinder gebracht, indem man vorsichtig rüttelt und aufstößt.

Nachdem so mehrmals der Inhalt des Glasschälchens ermittelt ist, gießt man aus dem Zylinder so viel Glasperlen in das Glasschälchen, daß dessen Boden etwa 1 cm hoch damit bedeckt ist; darauf drückt man das Brötchen sanft ein, füllt den frei bleibenden Raum unter leichtem Rütteln wie vorhin ganz mit Glasperlen aus, gibt die abgestrichenen, überschüssigen Glasperlen wieder in den Zylinder zurück und erfährt das Volumen des Gebäckes aus der Differenz des Glasperlenvolumens im Zylinder vor und nach dem Versuch.

Als Mangel an diesem Verfahren wird bezeichnet, daß dabei nicht das bei verschiedenen Mehlsorten höchst verschiedene Vermögen der zur Teigbildung erforderlichen Wasseraufnahme, worin seitens der Müller und Bäcker das Hauptmerkmal der Backfähigkeit gesucht wird, Berücksichtigung findet.

L. Liebermann[2]) benutzt wiederum die Dehnbarkeit des Klebers beim Erhitzen zur Bestimmung der Backfähigkeit der Mehle, wendet aber ein etwas anderes Verfahren an, indem er das Volumen des gebackenen Klebers in ähnlicher Weise wie U. Kreusler für das gebackene ganze Mehl bestimmt. 20 g Mehl werden mit 10 ccm gesättigtem Gipswasser eingeteigt, der Kleber sorgfältig unter Auswaschen gesammelt, in eine durchlöcherte Metallkugel gebracht, diese in einem Ölbade auf 170° erhitzt und von der Kleberkugel das Volumen bestimmt. Des weiteren sei auf das Original verwiesen; ebenso auf eine Arbeit von Th. Kosutány,[3]) die Güte des Weizenmehles durch den Festigkeitsprüfer von Rejtö zu ermitteln.

H. Sellnick[4]) hat ein dem Kreuslerschen ähnliches Backverfahren mit dem von ihm eingerichteten Apparat „Artopton" vorgeschlagen, indem er 30 g Mehl, 0,5 g Natriumkarbonat und 1,0 g Weinstein mit 18,20 oder 22 ccm einteigt, diese in Kugelform bringt und darauf in dem Apparat mit 11 ccm Spiritus erhitzt. G. Barth[5]) hat aber gefunden, daß auch dieses Verfahren die Unterschiede in der verschiedenen Backfähigkeit der Mehle nicht scharf genug hervortreten läßt. Auch P. G. Twanow[6]) spricht dem Artopton, ebenso dem Farinometer von Kunis, eine Bedeutung für die Beurteilung der Backfähigkeit der Mehle ab.

[1]) Das Ölbad wird von Mechaniker Wolz in Bonn, die anderen Teile des Apparates von C. Gerhardt daselbst geliefert.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1901, 4, 1009.

[3]) Journ. f. Landwirtschaft 1903, 51, 331.

[4]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, 2, 875.

[5]) Ebenda 1902, 5, 449.

[6]) Ebenda 1902, 5, 666,

Zu demselben ungünstigen Urteil über die vorgenannten Apparate und Verfahren gelangen K. Komers und v. Haunalter,[1]) ebenso A. Maurizio.[2]) Erstere beiden Untersucher halten indes im Gegensatz zu M. Fischer,[3]) der nur den zunftgerechten Mahl- und Backversuch gelten lassen will und einen tunlichst hohen Feinheitsgrad des Mehles als maßgebend bezeichnet, den Laboratoriumsbackversuch für völlig ausreichend, wenn die üblichen Fehlerquellen hierbei beseitigt werden. Letztere bestehen: 1. In der Verwendung eines ungleichmäßig beschaffenen Gärmittels (Preßhefe oder Backpulver); sie empfehlen die Anwendung der Buchnerschen Zymase, der sog. „sterilen Dauerhefe“ oder des „Zymins“, welches von der Firma Schröder in München oder durch E. Merck in Darmstadt bezogen werden kann und in einer Menge von 2 g auf 25 g Mehl bei 27—30° angewendet werden soll. 2. In der Verwendung einer gleichen Menge Wassers für jedes Mehl; es muß die erforderliche Menge Wasser dem jedesmaligen Mehle angepaßt und davon nur so viel genommen werden, daß ein Teig von möglichst gleicher Festigkeit erhalten wird; je besser ein Mehl ist, um so größer ist durchweg zur Erzielung einer gleichen Festigkeit des Teiges seine Wasseraufnahmefähigkeit. 3. In der Feststellung des Volumens der Gebäcke; die Verfasser empfehlen zu dem Zweck statt der bis jetzt üblichen Verwendung von Blei-, Glas- oder Sandschrot ein Überziehen des Gebäckes mit Paraffin, Feststellung des Überzuges von Paraffin durch Wägen des Gebäckes vor und nach dem Überziehen, sowie Ermittelung des spezifischen Gewichtes in einem besonderen Pyknometer durch Wasserverdrängung, wobei das spezifische Gewicht des Paraffins berücksichtigt werden muß.

A. Maurizio empfiehlt dagegen zur Bestimmung des Volumens der Gebäcke Bleischrot in starken Eisen- oder Glasgefäßen und hält das spezifische Gewicht des Brotes für einen besonders wichtigen Maßstab zur Beurteilung der Backfähigkeit eines Mehles; er fand:

	Beste Mehle	Mittelgute Mehle	Geringe Mehle
Volumen des Brotes aus je 100 g Mehl	560—580 ccm	400—480 ccm	250—350 ccm.
Spezifisches Gewicht des Brotes . . .	0,23—0,28	0,35	0,46 und mehr.

Im Gegensatz zu diesen Verfahren zur Bestimmung der Backfähigkeit der Mehle hat E. Fleurent[4]) ein ganz anderes, rein chemisches Verfahren vorgeschlagen. Nach E. Fleurent[4]) hängt die Backfähigkeit eines Weizenmehles nicht von dem Gehalt an Gesamtkleber, sondern von dem Verhältnis der darin enthaltenen Proteinstoffe, namentlich von dem Verhältnis des in Alkohol unlöslichen Glutenkaseins (von Fleurent Glutenin genannt) zu dem in Alkohol löslichen Gliadin (und sonstigen alkohollöslichen Stickstoff-Verbindungen) ab; dieses Verhältnis von Glutenin (Glutenkasein) : Gliadin soll wie 25 : 75 sein; eine Veränderung dieses Verhältnisses irgend welcher Art bedingt eine geringere Backfähigkeit des Mehles. Zur Ermittelung dieses Verhältnisses benutzt E. Fleurent ein ziemlich umständliches Verfahren.

Man bereitet zuerst eine alkoholische Kalilösung aus 70 %-igem Alkohol und 3,0—3,5 g Kali in 1 l, stellt sie genau gegen Normalsäure ein und berechnet den Wirkungswert auf kohlensaures Kalium (K_2CO_3). Darauf bereitet man aus 33,33 g Mehl in gebräuchlicher Weise den Kleber, zerschneidet ihn in Stücke, verreibt diese in einem Mörser mit der alkoholischen Kalilösung, spült unter Anwendung von im ganzen 80 ccm der Kalilösung in eine geeichte Flasche (von 150 bezw. 250 ccm), setzt Glasperlen zu und läßt unter öfterem Umschütteln 36 bis

[1]) Zeitschr. d. landw. Versuchswesens in Österreich 1902, 5, 1225.
[2]) Landw. Jahrbücher 1902, 31, 179.
[3]) Fühlings Landw. Zeitung 1902.
[4]) Ann. Science Agronom. 1898 [2], 4, I, 371; vergl. Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1899, 2, 583.

48 Stunden bezw. so lange stehen, bis aller Kleber fein flockig zergangen ist. Man leitet alsdann Kohlensäure bis zur Sättigung ein, füllt mit 70 %-igem reinem Alkohol auf 150 ccm — bei großen Mengen Kleber auf 250 ccm — auf, schüttelt gut um und filtriert; 50 ccm des Filtrats werden eingedampft, bei 105° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet, gewogen und so nach Abzug des in 50 ccm vorhandenen Kaliumkarbonats die Menge der in Alkohol löslichen Kleberproteinstoffe (Gliadin usw.) erhalten.

Dadurch, daß man entweder den aus 33,33 g Mehl erhaltenen Gesamtkleber bestimmt, oder dadurch, daß man 50 ccm der alkoholischen Kleberemulsion (also Glutenkasein + Gliadin) ebenfalls eindampft, bei 105° trocknet, wägt, von diesem Rückstand ebenfalls die vorhandene Menge Kaliumkarbonat abzieht und von dem so gefundenen Gesamtkleber die erstere in Alkohol lösliche Menge in Abzug bringt, erhält man die Menge Glutenkasein oder Glutenin, d. h. den alkoholunlöslichen Anteil. Beträgt z. B. die Menge des Gesamtklebers 7,47 %, die des alkohollöslichen Anteiles 5,62 %, so ist die Menge des Glutenkaseins 7,47—5,62 = 1,85 % oder das Verhältnis von letzterem zu ersterem wie 24,75 : 75,25.

Die Nachprüfungen dieses Verfahrens von z. B. A. Maurizio, Hamann, Snyder, Kosutány, Komers und v. Haunalter, W. Schneidewind und Mitarbeitern,[1] sowie von Verf. und Rintelen[2] haben aber die Beziehungen zwischen der Backfähigkeit und Fleurentschen Verhältniszahl bei weitem nicht immer hervortreten lassen; es sind zum Teil sehr abweichende Verhältniszahlen erhalten worden. Das hat seinen Grund in den nicht unerheblichen Fehlerquellen des Verfahrens, nämlich einerseits darin, daß das, was man als Kleber bezeichnet und wägt, kein wirklich reiner Kleber ist, sondern noch mehr oder weniger Stärke, Öl, Mineralstoffe einschließt, andererseits darin, daß sich der Kleber äußerst schwierig durch die alkoholische Kalilösung verteilen läßt. Aus dem Grunde und weil das Verfahren an sich zu umständlich ist, hat E. Fleurent[3] ein neues Verfahren angegeben, welches darin besteht, daß man 5 g Mehl 2½—3 Stunden lang mit 150 ccm Alkohol von 74° G.-L. schüttelt und das spezifische Gewicht der Lösung bei 20° mit einem besonders eingerichteten Aräometer, dem Gliadimeter bestimmt; dasselbe hat 2 Gradeinteilungen, die eine zur Feststellung des vorgeschriebenen Alkoholgrades, die andere zur Ermittelung des spezifischen Gewichtes der Gliadinlösung. Aus einer dem Apparat beigegebenen Tabelle erfährt man den dem spez. Gewicht entsprechenden Gliadingehalt in 100 Teilen trocknen Klebers.

Ohne Zweifel ist folgendes hier von Verf. und Rintelen ausgearbeitete Verfahren sicherer zur Bestimmung des Verhältnisses von Glutenkasein zu Gliadin usw.: Man stellt aus 30 g Mehl, wie oben angegeben ist, den Kleber mit gesättigtem Gipswasser her, wägt ihn feucht, löst ihn in 50—100 ccm Kjeldahl-Schwefelsäure, füllt unter Nachspülen mit derselben Schwefelsäure in ein 250 ccm-Kölbchen um, läßt erkalten, füllt auf 250 ccm, mischt und entnimmt je 25 ccm (also 3 g Mehl entsprechend) zur Bestimmung des Gesamtkleber-Stickstoffs nach Kjeldahl.

Ferner werden 20 g des Mehles in einem Literkolben mit etwa 800 ccm 70 %-igem Alkohol übergossen, 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Schüttelapparat geschüttelt, die Flüssigkeit nach dem Schütteln mit Spiritus von demselben Gehalt bis zur Marke aufgefüllt, sorgfältig gemischt und durch ein trocknes Filter filtriert. Von dem Filtrat werden 200 ccm (4 g Mehl entsprechend) in einen Kjeldahl-Kolben gebracht, unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefel-

[1]) Landw. Jahrbücher 1904, **33**, 269.
[2]) P. Rintelen, Inaug.-Dissertation, Münster i. W. 1905.
[3]) Compt. rend. 1901, **132**, 1421.

säure im Wasserbade oder über einer kleinen Flamme bis auf etwa 20—30 ccm eingedunstet, erkalten gelassen, dann mit 20 ccm der Kjeldahl-Schwefelsäure versetzt und wie üblich weiter behandelt; man erhält auf diese Weise den Stickstoff der in Alkohol löslichen Kleberproteinstoffe (des Gliadins nach Fleurent) und vermeidet die Ungenauigkeiten, welche durch die Beimengungen zum rohen Kleber bedingt sind. Ob aber auf diese Weise bessere Beziehungen zwischen der Backfähigkeit des Mehles und dem Verhältnis von Glutenkasein (Glutenin) zu Gliadin usw. erhalten werden, erscheint nach einigen hiesigen Untersuchungen zweifelhaft.

4. Bestimmung der wasserbindenden Kraft des Mehles (die sog. **Teigprobe).** Nach vorstehenden Ausführungen hängt die Beschaffenheit eines Mehles wesentlich mit der Größe der wasserbindenden Kraft zusammen. Zur Bestimmung derselben wird nach Rupp[1]) eine beliebige Menge Mehl in einer geräumigen Porzellanschale 2—3 cm hoch aufgeschichtet und in die Oberfläche des Mehles mit einem geeigneten Gegenstande, z. B. mit einem kleinen Schälchen, eine Mulde geformt, in welche man genau 10 ccm Wasser vorsichtig einfließen läßt. Man rührt nun von dem Mehle mittels eines Glasstabes so viel in das Wasser, bis eine kompakte, am Glasstabe hängen bleibende Masse gebildet ist. Letztere wird auf die mit Mehl gut bestreute Handfläche gebracht und noch so viel Mehl eingeknetet, bis ein nicht mehr an den Fingern klebender, zusammenhängender, steifer, aber noch leicht knetbarer Teig entstanden ist.

Die so hergestellte Teigmasse wird gewogen und die wasserbindende Kraft des Mehles nach folgendem Ansatze berechnet:

$$G - 10 : 10 = 100 : W,$$

worin W die wasserbindende Kraft des Mehles, ausgedrückt in Teilen Wasser, welche 100 Teile Mehl zu binden vermögen, G das Gewicht des erhaltenen Teiges bedeutet. Der Versuch ist mindestens dreimal anzustellen und aus den Ergebnissen das Mittel zu nehmen. Auf

5. Die Verkleisterungsprobe von Halenke und Mößlinger,[2])

6. Die diastatische Probe,

7. Die Bamihlsche Probe[3]) zur Feststellung von Weizenmehl in Roggenmehl will ich hier nur hinweisen.[4])

8. Milbenprobe.[4]) 300—500 g des fraglichen Mehles werden in einem weißen Pulverglase durch Aufstoßen auf Holz oder Tuchunterlage dicht zusammengeschüttet und die Oberfläche geebnet. Nach längerem Stehen (mindestens 24 Stunden) zeigen sich hinter den Glaswandungen die bekannten, durch die Bewegungen der Milben verursachten Gänge und die Oberfläche erscheint bei Anwesenheit größerer Mengen von Milben eigenartig verändert (fein gefurcht).

9. Nachweis und Bestimmung von Alaun, Kupfer, Zink, Blei. Alaun, Kupfer- und Zinksulfat werden mitunter dem Mehle zugesetzt, um die Backfähigkeit aufzubessern; Blei bezw. Bleiverbindungen können unter Umständen aus den Gerätschaften (aus mit Blei ausgebesserten Mahlsteinen) ins Mehl gelangen. Beim Nachweis dieser Verbindungen ist zu berücksichtigen, daß sehr geringe Mengen Aluminium-, Kupfer- und Zink-Verbindungen in jedem Mehl — aus dem natürlichen Getreidekorn herrührend — vorkommen können; es muß daher wenigstens für die Schwermetalle eine quantitative Bestimmung ausgeführt werden.

---

[1]) Rupp, Nahrungs- und Genußmittel, Heidelberg 1894, 181.

[2]) Korrespondenzbl. d. freien Vereinigung bayr. Vertreter der angew. Chemie 1884, No 1.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1871, **10**, 366.

[4]) Vergl. Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungsmitteln usw., Berlin 1899, II. Heft, 16, 17, 19 und 20.

a) Nachweis von Alaun. Zum Nachweise von Alaun[1]) wird das Mehl in einem Probierglase mit etwas Wasser und Alkohol durchfeuchtet. Dann werden einige Tropfen frisch bereiteter Kampecheholztinktur (5 g Kampecheholz auf 100 ccm 96 %-igen Alkohol) zugefügt, das Ganze wird gut umgeschüttelt und das Glas mit gesättigter Kochsalzlösung aufgefüllt. Bei einem Alaungehalte von 0,05—0,10 % nimmt die überstehende, klar gewordene Flüssigkeit eine blaue, bei einem Alaungehalte von 0,01 % eine violettrote Färbung an.

b) Bestimmungen von Kupfer, Zink und Blei. 25 g Mehl werden in einem geräumigen, zur Erhitzung auf freiem Feuer geeigneten Rundkolben mit 5—10 g Kaliumsulfat[2]) und mit 30 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt. Nach tüchtigem Umschütteln ist die Masse in etwa 10 Minuten ohne Anwendung von Feuer zur Trockne verkohlt. Nun erhitzt man den Kolben unter allmählichem Zufügen von jedesmal 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei ganz kleiner Flamme. Diese Behandlung wird in drei Absätzen in ungefähren Zwischenräumen von 10 Minuten wiederholt, so daß man nunmehr im ganzen etwa 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure verbraucht hat. Nach etwa halbstündigem Erhitzen kann man die noch fehlenden etwa 65 ccm Schwefelsäure zufügen und, ohne ein Überschäumen der Masse befürchten zu müssen, stärker erhitzen. Die vollkommene Aufschließung bis zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit ist in etwa 5 Stunden beendigt. Der gesamte Rückstand soll nicht mehr als höchstens 20 ccm betragen; ist die genügende Aufschließung früher erfolgt, so verdampft man die überschüssige Säure in einer Platinschale bis zu diesem Volumen, wobei der in dem Aufschließungskolben befindliche Rest bis zur weiteren Verwendung beiseite gestellt wird. Das Ganze wird nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zu 250 ccm verdünnt und zur Oxydation des etwaigen Ferrosulfates mit etwas Salpetersäure erwärmt. Man läßt die Flüssigkeit abkühlen, übersättigt mit konzentriertem Ammoniak und filtriert den entstandenen gelblichen Niederschlag nach einigem Stehen ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mittels Schwefelwasserstoffes auf Zink geprüft. Entsteht ein weißer Niederschlag von Schwefelzink, so wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag nach 24-stündigem Stehen abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff und Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser ausgewaschen, geglüht und als Zinkoxyd gewogen. Sollen größere oder kleinere Mengen als 25 g Mehl in Arbeit genommen werden, so sind für je 1 g Mehl etwa 5 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure in Anwendung zu bringen; die Anwendung von größeren Mengen als 25 g Mehl erscheint jedoch nicht ratsam.

In gleicher Weise kann die Zerstörung der organischen Substanz mittels Schwefelsäure auch zum Nachweise und zur Bestimmung anderer Metalle im Mehle Verwendung finden. Der Nachweis bezw. die Bestimmung erfolgt in der schwefelsauren Lösung nach den bekannten Verfahren.

10. Nachweis des Ölens des Weizens. Das Ölen des Weizens geschieht zu dem Zweck, um das Hektolitergewicht eines Weizens von geringer Beschaffenheit zu erhöhen; denn durch Ölen[3]) fügen sich die Weizenkörner dichter aneinander, es

[1]) Nach Herz, Repert. f. anal. Chemie 1886, 6, 359; vergl. Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung der Nahrungsmittel usw., Berlin 1899, Heft II, 14.

[2]) Die Vereinbarungen schreiben Zusatz von Quecksilber vor; dieser Zusatz ist aber, weil es sich um den Nachweis anderer Metalle handelt, nicht empfehlenswert; Kaliumsulfat befördert ebenfalls die Verbrennung und ist in diesem Falle vorzuziehen (S. 137).

[3]) Auf 1000 kg Weizen verwendet man $^1/_2$—1 kg Öl; man taucht in letzteres Schaufeln und wirft mit den geölten Schaufeln den Weizen um.

gehen mehr Körner in das Hektoliter, und wenn dieses 78 kg statt 75 kg wiegt, wird der Weizen verhältnismäßig viel höher bezahlt.

Der Nachweis des Ölens ist kaum, wenigstens nicht immer, mit Sicherheit zu erbringen.

Wir behandelten[1]) 2 Stunden je 1 kg ungeölten und geölten Weizens in der Kälte mit 700 ccm Äther, gossen ab und spülten den Weizen mit weiteren 500 ccm Äther ab. Der Äther wurde filtriert, verdunstet und der Fettrückstand gewogen; nicht geölter Weizen gab auf diese Weise 0,90—1,02 % Fett an den Äther ab, geölter dagegen 0,99—1,17 %, also nur ganz unwesentlich mehr, was bei den geringen angewendeten Mengen Öl zu erwarten ist.

Nach Himly soll man den fraglichen Weizen in einem Glase mit etwas Bronzepulver schütteln, die Körner dann auf trocknes Papier bringen und damit etwas abreiben. Ist der Weizen geölt, so überzieht er sich mit der Bronze und vergoldet sich gleichsam; ungeölter Weizen dagegen reibt sich leicht ab, es bleibt nur in der Kerbe und an den Haaren, dem sogenannten Bart, etwas hängen.

Ähnlich wie Bronzepulver verhält sich Kurkumapulver; die Unterschiede treten hier sogar etwas deutlicher hervor.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man ein absolut fettfreies Becherglas mit Wasser füllt und etwas Kampferstaub auf die Wasserfläche streut. Die Kampferteilchen geraten in eine lebhafte Bewegung; diese hört aber auf, wenn man geölten Weizen in das Becherglas gibt; sie bleibt dagegen, wenn der Weizen nicht geölt ist.

Die Prüfungen mit Bronze- und Kurkumapulver sind im allgemeinen noch zuverlässiger als letztere, indes auch nicht so zuverlässig, daß sich hiernach mit Sicherheit geölter und nicht geölter Weizen unterscheiden ließe. Wenigstens soll man stets nicht geölten und selbst geölten Weizen zum Vergleich heranziehen, um nicht irre zu gehen.

11. Bestimmung des Volumgewichtes. Zur Bestimmung des Volumgewichtes des Getreides kann irgend eine zuverlässige Getreidewage[2]) benutzt werden (vergl. Untersuchung von Sämereien).

12. Die zolltechnische Prüfung des Mehles. Für eingeführtes Getreide braucht kein Zoll entrichtet zu werden, wenn dafür eine entsprechende Menge von Mehl wieder ausgeführt wird; es wird angenommen, daß aus 100 kg Roggen 65 kg, aus 100 kg Weizen 75 kg ausfuhrfähiges Mehl gewonnen werden können. Um zu sehen, ob nicht etwa Mehl von einer größeren Ausbeute oder nur grobes Mehl mit höherer Ausbeute nach Entfernung der feinen Mehlanteile (No. 0) für die Ausfuhr genommen ist, dient:

a) die Beurteilung des Mehles nach der Farbe, für welche festgelegte Muster oder Typen zum Vergleich dienen, bezw. das Pekarisieren. Zur Erkennung der Farbenunterschiede formt man auf einer Glasscheibe oder besser auf einem dünnen, glatten (geölten) Brettchen von hartem Holze aus etwa 2 Teelöffeln (15—20 g) des fraglichen Mehles ein Parallelopiped von etwa 5 cm Länge, 3 cm Breite und 3 mm Höhe, indem man die Oberfläche mit einer zweiten Glasscheibe durch Aufpressen oder durch Auflegen eines Stückchen starken Schreibpapieres und durch Flachdrücken mit einem Lineal ebnet und durch Beschneiden mit dem Messer für eine scharfe Begrenzung sorgt, oder man bedient sich eines besonderen Formstechers,[3]) mit dem man aus dem Mehl ein Rechteck heraussticht. Durch Vergleichung der Farbe dieser Rechtecke mit den festgelegten Mehltypen lassen sich schon geringe Unterschiede erkennen. Die Farbenunterschiede treten aber noch deutlicher hervor, wenn man das Brettchen mit den Mehlrechtecken, vorsichtig

[1]) Vergl. H. Weigmann, Chem.-Zeitung 1888, **12**, 1358.

[2]) Für Preußen wird der Getreideprober von Sommer und Runge in Berlin SW., Wilhelmstr. 122, empfohlen.

[3]) Der Formstecher wird zum Preise von 1,50 Mk. von dem Modellschlosser Kulitz, Berlin N., Invalidenstr. 42, angefertigt.

schräg haltend, einige Minuten unter Wasser taucht, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen. Das Verfahren heißt „Pekarisieren" (nach dem Erfinder Pekar).

b) Beurteilung nach dem Aschengehalt. Wenn die Beurteilung des Mehles nach der Farbe durch Vergleichung mit den Mehltypen zweifelhaft bleibt, so soll zur Beurteilung auch der Aschengehalt mit herangezogen werden. Je geringwertiger ein Mehl ist, je mehr Kleie es enthält, desto höher ist der Aschen gehalt; es sind daher auch für letzteren Grenzwerte festgestellt, nämlich:

	in der lufttrocknen Substanz	in der Trockensubstanz
Höchstgehalt für Weizen-Exportmehl . . .	2,22 %	2,50 %
„ „ Roggen- „ . . .	1,73 „	1,92 „
Niedrigstgehalt „ Einfuhr-Kleie aller Art . .	3,70 „	4,10 „

Zur Bestimmung der Asche werden 2 g angewendet und unter Benutzung der S. 195 angegebenen Hilfsmittel und einer kleinen Flamme so verascht, daß die Asche rein weiß ist und nicht zusammensintert.

Da der Weizen eine dickere, holzigere Schale hat als der Roggen, so enthält grobes Weizenmehl mehr Asche als grobes Roggenmehl.

c) Die Siebprobe. Falls durch Vermischen von gutem und geringem Roggenmehl und grobes Mahlen mehr als 70 % Ausbeute erzielt worden sein sollten, ohne daß gegen die Typen verstoßen worden ist, so kann man dieses durch Ermittelung des Kleiengehaltes feststellen, indem beim Sieben durch Müllergaze No. 7 bei solchen Mehlen bis 20 % Kleie und Gries auf dem Siebe bleiben, während von der Type kaum 5 % Rückstand sich ergeben.

Nach der Verordnung vom 1. Januar 1898 für Getreidemühlen und Mälzereien ist als gebeuteltes Weizenmehl nur das anzusehen, welches höchstens 7 % Rückstand, als gebeuteltes Roggenmehl das, welches höchstens 3 % Rückstand hinterläßt. Um dieses festzustellen, werden je 50 g Mehl 2-mal 3 Minuten mit einem Siebe gesiebt, welches durch Überspannen eines rechteckigen Holzrahmens von 22 cm lichter Länge, 15 cm lichter Breite und 5 cm Höhe mit Müllergaze No. 8[1]) hergestellt ist.

13. Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Lupinen, bezw. des giftigen Stoffes darin. Die Lupinenkörner können 0,1 bis zu 1,0 % Alkaloïde enthalten, denen man die Giftigkeit der Körner bezw. des Lupinenheus zugeschrieben hat. Man ist daher schon seit langem bestrebt, diese näher zu kennzeichnen und quantitativ zu bestimmen.

Mit Übergehung der älteren Verfahren (von Eichhorn, Beyer, Siewert) mögen hier die Verfahren von G. Liebscher,[2]) M. Hagen,[3]) G. Baumert[4]) kurz angedeutet und bezüglich eingehenderer Untersuchung und der einschlägigen Literatur auf die angeführten Quellen verwiesen werden.

Hiernach wird eine nicht zu geringe Menge gemahlener Lupinenkörner (mehrere 100 bis etwa 1000 g) mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt ausgezogen, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Kalihydrat alkalisch gemacht und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Da letzterer Auszug noch immer Farbstoffe und Fette enthält, so wird er mit salzsäurehaltigem Wasser durchgeschüttelt, welches die Alkaloïde wieder aufnimmt; der Petroleumäther wird abgehoben, die wässerige salzsaure Lösung der Alkaloïde abermals mit Soda und

[1]) Zu beziehen von Gebr. Stallmann in Dortmund.

[2]) Jul. Kühn, Berichte aus d. landw. Institut d. Universität Halle 1880, Heft 2, 53.

[3]) Ebenda 1886, Heft 6, 46.

[4]) Landw. Versuchs-Stationen 1882, **27**, 15 und 1884, **30**, 295.

Kaliumhydroxyd zerlegt und mit Äthyläther völlig ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben die noch immer etwas verunreinigten Alkaloïde als braune, ölige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten unter Umständen kristallinisch erstarrt.

Zur weiteren Trennung der Alkaloïde wird der Rückstand — wegen der großen Empfindlichkeit der Lupinenalkaloïde gegen Sauerstoff im Wasserstoffstrom — wiederholt destilliert und auf diese Weise das „Lupinin" ($C_{21}H_{40}N_2O_2$), welches den niedrigsten Siedepunkt besitzt, der Hauptmenge nach von den anderen Basen geschieden. Der kristallinische Rückstand wird dagegen durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt und weiter nach Neutralisieren der Mutterlauge mit Salzsäure und durch Fällen mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Platinchlorid von den flüssigen Basen befreit.

E. Täuber[1]) vereinfacht dieses Verfahren dahin, daß er etwa 25 g feingepulverte Lupinen nicht mit salzsäurehaltigem, sondern mit gewöhnlichem 80- bis 90-grädigem Alkohol ($^1/_2$ l) unter Anwendung eines Rückflußkühlers $^1/_2$ Stunde kocht, den Alkohol abgießt, die Ausziehung 3-mal wiederholt und schließlich die Substanz noch auf dem Filter mit heißem Alkohol auswäscht. Die alkoholischen Auszüge werden mit 25—30 Tropfen Salzsäure versetzt und durch Destillation zuletzt unter Zusatz von Wasser vollständig von Alkohol befreit, der Rückstand in einen Scheidetrichter gegeben und durch 5-maliges Ausschütteln mit Petroleumäther gereinigt. Den so gereinigten Auszug verdampft man bei etwa 50° bis fast zur Trockne, versetzt ihn mit Ammoniak und etwas Kalihydrat und schüttelt ihn 5-mal mit 50 ccm eines bei 40° siedenden Petroleumäthers aus. Die Äther-Auszüge werden in ein gewogenes Kölbchen filtriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand 8 Stunden lang bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme gibt die Gesamtmenge der Alkaloide.

Der gewogene Rückstand wird möglichst genau mit einer mit der 10-fachen Menge Alkohol verdünnten Salzsäure und so lange tropfenweise mit Platinchloridlösung versetzt, als noch eine Fällung beobachtet werden kann, aber nicht mehr, weil der Niederschlag in überschüssiger Platinlösung wie auch in freier Säure löslich ist. Entsteht im Filtrat durch Platinchlorid noch ein Niederschlag, so wird dieser ebenfalls auf das gewogene Filter gebracht. Von dem gewogenen Platinniederschlag werden 27,4 % als auf flüssiges Alkaloid entfallend angenommen.

Nach den Untersuchungen von G. Liebscher (l. c.) besitzen die Lupinenalkaloïde zwar stark giftige Eigenschaften, indes verursachen sie nicht die eigentliche Lupinenkrankheit, die sogenannte „Lupinose"; diese scheint durch einen fermentartigen Stoff bewirkt zu werden, den Liebscher dadurch gewinnen konnte, daß er fein gemahlene Lupinenkörner (oder Heu oder Schoten) 48 Stunden mit Glyzerin in Berührung ließ, durch ein Tuch abpreßte und mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischte; hierdurch schied sich ein schleimig-flockiger Niederschlag aus, welcher — nach 2-tägigem Stehen und 2-maligem Auswaschen mit Alkohol — mit Wasser verrieben bei Kaninchen Gelbsucht verursachte. Dieser die Lupinose bewirkende Bestandteil verliert durch Dämpfen und durch Gärung seine Schädlichkeit.

IX. Ölkuchen, Kleie und ähnliche gewerbliche Abfälle.

Die chemische Untersuchung dieser Abfälle, welche vielfach für die Untersuchung feinpulverig genug sind oder sich doch, wie Ölkuchen, im natürlichen Zustande fein mahlen lassen, richtet sich ganz nach den unter A S. 208—253 angegebenen

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1883, 29, 452.

Verfahren. Bei den Ölkuchen pflegt meistens nur der Gehalt an Protein und Fett bestimmt zu werden; bei den Kleien empfiehlt sich auch noch die Bestimmung der Rohfaser, weil deren Menge für den Futterwert der Kleie von Belang ist; je höher die Rohfaser, desto geringwertiger ist durchweg die Kleie.

In vielen Fällen handelt es sich bei Untersuchung dieser Abfälle auch um die Frage der Unverdorbenheit und Reinheit.

Die Frage, ob diese Futtermittel verdorben oder unverdorben sind, läßt sich bis jetzt nur annähernd und relativ beurteilen; einige Anhaltspunkte liefert die Prüfung auf Schimmel- und Fäulnispilze nach dem Verfahren von A. Emmerling (S. 253) oder die Bestimmung des Gehaltes des Fettes an freien Fettsäuren (S. 223); über die Frage der Reinheit oder Verfälschung gibt die chemische Untersuchung nur in seltenen Fällen sicheren Aufschluß. Ist z. B. ein Ölkuchen oder Ölkuchenmehl durch Mehlabfälle verfälscht, so kann der Gehalt an Protein und Stärke als Anhaltspunkt dienen; ist eine Kleie mit gemahlenen Reisschalen oder sonstigen rohfaserreichen Abfällen versetzt, so führt eine Bestimmung der Rohfaser zum Ziel.

Hat z. B. eine Roggenkleie einen Gehalt von 17,50 % Rohfaser ergeben und ist durch die mikroskopische Untersuchung ein Zusatz von Reisschalen erwiesen, so berechnet sich, da normale Roggenkleie etwa 6,15 %, Reisschalen dagegen etwa 34,95 % Rohfaser, also 34,95 — 6,15 = 28,80 % mehr enthalten, in der untersuchten Roggenkleie aber 17,50 — 6,15 = 11,35 % Rohfaser mehr als normal gefunden worden sind, die Größe des Zusatzes nach der Gleichung:

$$28{,}80 : 11{,}35 = 100 : x \quad (= 39{,}4),$$

d. h. die Roggenkleie ist in diesem Falle mit etwa 39,4 % Reisschalen verfälscht worden. Bei den natürlichen Schwankungen der Rohfasergehalte sind diese Werte aber nur annähernde.

In den meisten Fällen muß die Frage der Reinheit oder Verfälschung durch die mikroskopische Untersuchung entschieden werden.

X. Knochenfuttermehl oder Futterkalkphosphat.

Vielfach wird bei jungen Tieren, besonders Schweinen, Kalkphosphat beigefüttert, um die Knochenbildung zu unterstützen. Als solche Mittel werden angewendet: natürliches und entleimtes Knochenmehl, Knochenasche, natürliche oder ausgelaugte Holzasche und besonders gefälltes (präzipitiertes) Kalkphosphat, erhalten durch Auflösen von Knochenasche bezw. Rohphosphaten in Salzsäure und Fällen mit Kalkmilch. Für die Handelswaren dieser Art hat der Verband landw. Versuchs-Stationen i. D. R. folgende Begriffserklärung vereinbart:[1])

„Unter Knochenfuttermehl oder Futterknochenmehl versteht nach der Entwicklung, welche der Handel und Verbrauch dieser Futterbeigabe genommen hat, der kaufende Landwirt nur den gefällten phosphorsauren Kalk, der zum größten Teil aus Dicalciumphosphat besteht, nicht aber eine der Formen des Knochenmehles (rohes, gedämpftes, entleimtes, kalziniertes Knochenmehl), wie es zu Düngungszwecken in den Handel und zum Verbrauch gelangt."

Recht häufig bestehen aber die Knochenfuttermehle aus entleimtem Knochenmehl (mit 0,10—1,50 % Stickstoff); wenn die Entleimung durch Schweflige Säure erfolgte, so enthalten dieselben auch mitunter Schweflige Säure; Knochenasche enthält nicht selten viel kohlensauren Kalk; letzterer kann auch bei unrichtiger

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1904, **60**, 214.

Fällung der Phosphatlösung mit Kalkmilch in größerer Menge vorhanden sein (wir fanden in 3 Proben 7,79 %, 30,18 % und 64,37 % Calciumkarbonat neben 72,22 % bezw. 58,50 % bezw. 30,29 % Calciumphosphat). Am bedenklichsten aber ist das Vorkommen von Arseniger Säure — offenbar von der Anwendung roher Säure herrührend — in den Futterkalken. Wir fanden in 5 arsenhaltigen Sorten 0,056 bis 0,157 g arsenige Säure. Da 1 Stück Großvieh täglich 0,06—0,5 g arsenige Säure im Futter vertragen kann oder die unschädliche Höchstmenge etwa 0,00015 Teile arsenige Säure auf 100 Teile Körpergewicht (oder 0,15 g As_2O_3 auf 100 kg Körpergewicht) beträgt, da ferner kleinere Tiere aber nur 10—20 g, größere 20—30 g Knochenfuttermehl zu erhalten pflegen, so würde selbst ein Gehalt von 0,2 % arseniger Säure wohl kaum jemals im Futter direkt giftige Wirkungen hervorrufen; immerhin ist ein Gehalt an arseniger Säure, der über Spuren bis etwa 0,02 % hinausgeht, zu beanstanden, weil er beweist, daß mit sehr unreinen Rohstoffen gearbeitet ist.

Über die Bestimmung der Arsenigen Säure, der Phosphorsäure, des Kalkes usw. vergl. S. 178, des Fluors S. 163.

Über die Herkunft des Knochenfutterkalkes kann das Verhältnis von Kalk (CaO) : Phosphorsäure (P_2O_5) Aufschluß geben, welches bei einem Tricalciumphosphat 1 : 0,83 (54,20 % CaO : 45,80 % P_2O_5), bei reinem Dicalciumphosphat dagegen 1 : 1,268 (41,18 % CaO : 52,20 % P_2O_5) ist; selbstverständlich müssen bei der Berechnung dieses Verhältnisses die an sonstige Säuren (Kohlensäure, Chlor usw.) gebundenen Mengen Kalk berücksichtigt und von der Gesamtmenge in Abzug gebracht werden. Entleimtes Knochenmehl gibt sich durch die mikroskopische Untersuchung (außer durch Gehalt an Stickstoff) zu erkennen; es zeigt infolge der Leimentziehung deutliche Poren-Struktur, während die gefällten Kalkphosphate eine formlose Masse bilden.

Die zitratlösliche Phosphorsäure ist nach dem Verfahren von Petermann S. 156 zu bestimmen.

Mikroskopische Untersuchung der Futtermittel.

Die mikroskopische Untersuchung der Futtermittel und deren Verunreinigungen ist nachgerade so wichtig wie die chemische Untersuchung derselben geworden. Dementsprechend hat dieses früher vernachlässigte Gebiet in den letzten Jahren auch eine vielseitige Bearbeitung gefunden.

Von den nachstehenden Abbildungen sind die der Hülsenfrüchte, Ölsamen und Unkrautsamen mit einigen Ausnahmen Original-Zeichnungen, welche von C. Böhmer größtenteils während seiner Tätigkeit an hiesiger Versuchs-Station angefertigt sind; später hat C. Böhmer diese Zeichnungen vervollkommnet sowie vervollständigt und in seinem Handbuch „Die Kraftfuttermittel“, Berlin bei Paul Parey 1903, niedergelegt, auf welches hiermit besonders verwiesen sei. Auch von diesen hier Gebrauch zu machen, hat mir der Verfasser freundlichst gestattet. Die übrigen Zeichnungen sind entnommen:

1. Jos. Möller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel.
2. Von demselben, Pharmakognostischer Atlas.
3. O. Dammer, Lexikon der Verfälschungen.
4. C. Dammann, Die Gesundheitspflege der landw. Haussäugetiere.
5. Fr. Beneke, Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Futtermittel.

Außer diesen Schriften seien noch weitere, ebenfalls hier zum Teil benutzte Untersuchungen genannt:

6. L. Wittmack, Anleitung zur Erkennung usw. von Roggen- und Weizenmehl.
7. Unterscheidungsmerkmale der wichtigsten Samen und Unkräuter von Sempolowsky; Landw. Jahrbücher 1874, **3**, 823.

8. Unterscheidungsmerkmale der wichtigsten Samen und Unkräuter von v. Bretfeld, Landw. Versuchs-Stationen 1881, **26**, 429.
9. Desgl. von Kobus, Landw. Jahrbücher 1884, **13**, 819.
10. Die landw. wichtigen Rücktsände der Ölfabrikation von C. Kornauth in Mitteil. d. chem.-techn. Versuchs-Station für Rübenzucker-Industrie in Wien 1887, Heft I, II und III.
11. E. O. Harz, Landw. Samenkunde.
12. Vor allem auch: Fr. Nobbe, Handbuch der Samenkunde, welches jetzt in neuer Auflage erscheint.
13. P. Uhlitzsch, Rückstände d. Fabrikation ätherischer Öle; Landw. Versuchs-Stationen 1893, **42**, 215.
14. R. Pfister, Ölkuchen; ebenda 1894, **43**, 441.
15. O. Burchard, Bau d. Samenschale einiger Brassicaarten; Journ. f. Landw. 1894, **42**, 125.
16. A. Emmerling, Über einfache Unterscheidungsmerkmale von Gersten- und Haferspelzen; Landw. Versuchs-Stationen 1898, **50**, 1.
17. Derselbe, Über Palmkernkuchen und Palmkernmehl; ebenda 1898, **50**, 5.
18. A. Hebebrand, Über den Sesam; ebenda 1899, **51**, 45.
19. Kinzel, Über die Samen einiger Brassica- und Sinapis-Arten mit besonderer Berücksichtigung der ostindischen; ebenda 1899, **52**, 169.
20. Alfr. Lemcke, Über Hanfkuchen; ebenda, 1901, **55**, 161.
21. A. Koehler, Erbsen, Bohnen, Wicken; ebenda, 1901, **55**, 401.
22. F. Barnstein, Roggen und Weizen; ebenda, 1902, **56**, 369.
23. M. Schmoeger, Preßlinge, Diffusionsschnitzel, Melasse; ebenda 1903, **59**, 83.
24. P. Hauptfleisch, Die Spelzweizen; ebenda 1903, **58**, 65.
25. E. Haselhoff und E. Mach, Der Hafer; ebenda 1904, **60**, 161.
26. E. Mach, Mohn und Mohnkuchen; ebenda 1902, **57**, 419.
27. O. Förster und Gram, Rapskuchen; ebenda 1898, **50**, 371 und 449.

Weiter sei verwiesen auf:

28. A. E. Vogel, Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin-Wien 1898.

Trotz der fleißigen Bearbeitung weist dieser Abschnitt indes noch manche Lücken auf und wird sich kaum vollständig erschöpfen lassen, weil die Anzahl der verwendeten Futtermittel und die Form, in welcher sie angewendet werden bezw. in den Handel kommen, ferner aber auch die Anzahl der Verunreinigungen gar zu groß ist.

Es lassen sich daher nicht für alle Fälle die erforderlichen Zeichnungen und Anhaltspunkte zur Erkennung der Art der Futtermittel und ihrer Verunreinigungen liefern. Auch bedürfen die Vorkommnisse von fremden Beimengungen stets einer sinngemäßen Deutung. Immerhin werden nach hiesigen Erfahrungen die nachstehenden Abbildungen und Erläuterungen in zahlreichen Fällen von Nutzen sein, und wo sie lücken- und mangelhaft sind, mögen sie zu neuen Untersuchungen und Erweiterungen Veranlassung geben.

Die mikroskopische Untersuchung der Futtermittel bietet weiter insofern manche Schwierigkeiten, als dieselben meistens nicht in ganzen Körnern oder Samen, sondern im zerkleinerten, gemahlenen oder gepreßten Zustande im Handel vorkommen. Die Anfertigung von Querschnitten ist daher durchweg ausgeschlossen; man erhält fast immer nur Tangential- oder Flächenansichten; letztere bieten daher die meisten Anhaltspunkte zur Feststellung dieses oder jenen Bestandteiles. Hierauf ist in den älteren und auch manchen neueren mikroskopischen Untersuchungen zu wenig Rücksicht genommen; sie geben fast ausschließlich nur Querschnittsansichten, mit denen man es in einem Handelsfuttermittel selten zu tun hat.

Behufs Vorbereitung der Futtermittel für die mikroskopische Untersuchung verfährt man im allgemeinen wie folgt:

1. 30—50 g Substanz einer guten Mittelprobe werden von den mehlartigen Futtermitteln direkt, von denen in Kuchenform usw. nach dem Zermahlen auf der Schrotmühle je nach dem Zerkleinerungszustand durch ein feineres oder gröberes Sieb von 0,2—0,5 mm Maschenweite oder durch mehrere Siebsätze gesiebt; von dem Abgesiebten dient das feinste Mehl (bei fettreichen Stoffen nach Entfetten durch Äther bezw. Äther-Alkohol) zur Untersuchung auf Stärke, indem man das entfettete Mehl mit so viel Wasser anrührt, daß eine milchig-trübe Flüssigkeit entsteht. Hiervon werden 3-mal je ein Tropfen auf den Objektträger gebracht und sowohl ohne als mit Zusatz von Jodlösung bei etwa 300-facher Vergrößerung auf Stärkeform untersucht.

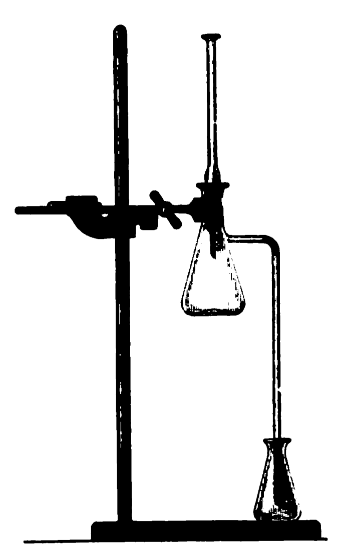


Fig. 45. Chlorentwickelungsapparat zur Aufhellung der Futtermittel.

Als Jodlösung wendet man entweder eine verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium (letzteres wird in der 20-fachen Menge Wasser gelöst, Jod im Überschuß zugefügt und die Lösung verdünnt) oder eine verdünnte Lösung von Jod in Alkohol an.

Breiartige Futtermittel wie Schlempe usw. gießt man durch ein lockeres Leinen- oder Gazetuch und verwendet die kolierte Flüssigkeit zur Stärke-Untersuchung, den Rückstand zur Bestimmung der gröberen Zellsubstanz.

2. Der auf dem Sieb verbleibende schalenhaltige Rückstand wird in 2 Teile geteilt; den einen Teil behandelt man — fettreiche Stoffe nach Entfetten mit Äther bezw. Äther-Alkohol — mit verdünnter Salpetersäure (solche von 1,2 spezifischem Gewicht mit etwa dem 5—10-fachen Volumen Wasser verdünnt), nötigenfalls unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsaurem Kalium, längere Zeit im Wasserbade, bis die Masse ein helles Aussehen angenommen hat, den anderen Teil in derselben Weise mit verdünnter Kalilauge (etwa 0,5—1,0 %-iger), gießt die behandelten Massen unter starkem Verdünnen mit Wasser in einen Zylinder oder in ein hohes Becherglas, läßt absitzen, gießt vorsichtig ab, fügt abermals Wasser hinzu, dekantiert wie vorhin und verwendet beide Bodensätze zur mikroskopischen Untersuchung bei verschiedener (150—300-facher) Vergrößerung.

Häufig empfiehlt es sich, die mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossene Masse noch weiter direkt mit verdünnter Kalilauge zu behandeln und die Rückstände auf einem feinen Koliertuch zu sammeln und schwach auszuwaschen.

3. Th. Dietrich und A. Hebebrand[1]) wenden zum Aufschließen bezw. Aufhellen der Stoffe 7 %-ige Sodalösung an und leiten 10—15 Minuten mit der Vorsicht Chlor ein, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt.

Als Chlorentwickelungsapparat[2]) bedient sich A. Emmerling-Kiel[3]) eines Erlenmeyerschen Kölbchens, auf welches eine Röhre aufgeschliffen ist, die

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1899, 51, 75.

[2]) Zu beziehen durch die Fabrik von Dr. R. Hase in Hannover oder durch den Glasbläser Heinrich Müller in Kiel.

[3]) Privat-Mitteilung.

nach unten in eine Spitze mit einer überaus feinen Öffnung endigt (vergl. Fig. 45). In das Erlenmeyer-Kölbchen bringt man einige kleine Löffel voll Kaliumpermanganat, in die Röhre starke (25 %-ige) Salzsäure. Während des Tropfens und noch etwas länger findet eine lebhafte Chlorentwickelung statt, die für die Aufhellung der Substanz in der Vorlage genügt. Ein Entweichen des Gases durch die Spitze wird durch den kapillaren Druck verhindert.

Es empfiehlt sich, nach dem Gebrauch des Apparates das Röhrchen in Wasser zu stellen und als Antichlor einige Kristalle von Natriumhyposulfit ins Kölbchen zu werfen.

4. Statt des freien Chlors kann man auch Javellesche Lauge, ferner Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak benutzen; in anderen Fällen — besonders zum Nachweis von Haaren in Getreidemehlen — empfiehlt sich Chloralhydrat, wodurch die Stärke, nicht aber die Haare aufquellen.

Grobe Verunreinigungen und Verfälschungen können in dem Siebrückstand zuweilen schon makroskopisch, oft mit Hilfe der Lupe erkannt werden, indem man den Rückstand auf einen Bogen weißen oder schwarzen Papiers ausbreitet. Man liest die gleichartigen Schalenteilchen mit der Pinzette aus und behandelt diese für sich getrennt wie oben, wodurch der Nachweis ihrer Abstammung erleichtert wird.

Bei Beurteilung der Reinheit der Futtermittel ist zu berücksichtigen, daß es fast stets gewisse natürliche Verunreinigungen, z. B. durch Unkrautsamen, gibt, die sich häufig nicht vermeiden lassen, die auch nicht als eine absichtliche Verfälschung oder Beimengung zu betrachten und zu beanstanden sind, wenn sie sich in mäßigen Grenzen bewegen und nicht giftiger Natur sind.

Dazu kommt, daß die Saatwaren, die der Getreide- und Hülsenfruchtarten, ferner die Ölsamen nicht selten durcheinander verladen oder nebeneinander aufbewahrt werden; daß besonders bei den überseeischen Ölsamen-Einfuhren z. B. eine Schiffsladung, wenn sie mit dem einen Ölsamen nicht voll geworden ist, durch einen anderen ergänzt und letzterer womöglich gleichzeitig mit dem ersteren verarbeitet wird.

Besonders aber ist zu beachten, daß bei der Verarbeitung, beim Mahlen oder Pressen usw. der Getreidearten und Ölsaaten in den Elevatoren, Transportschnecken, Reinigungs- und Zerkleinerungsmaschinen mitunter Teile der Saat zurückbleiben, welche sich beim Übergang von der einen zur anderen Sorte der nachfolgenden mitteilen und letzteres Fabrikationserzeugnis unfreiwillig verunreinigen können.

Man darf daher, wenn in einer Handelsabfallware vereinzelte Bestandteile eines fremden Samens vorkommen, nicht immer ohne weiteres auf eine absichtliche Verfälschung schließen. Letztere ist erst dann anzunehmen, wenn derartige fremdartige Bestandteile in größerer und gewinnbringender Menge vorhanden sind.

Wenn ferner über die Natur der Beimengung nach den vorhandenen mikroskopischen Abbildungen Zweifel bestehen, so soll man stets entweder vorrätig gehaltene mikroskopische Original-Präparate oder besser frisch aus dem vermuteten Bestandteil dargestellte mikroskopische Präparate zum Vergleich heranziehen und darnach urteilen. Aus dem Grunde empfiehlt es sich, sowohl von sämtlichen in Betracht kommenden Saatwaren als auch von den verschiedenen Unkrautsamen und den zur Verfälschung dienenden Gegenständen Original-Muster vorrätig zu halten, welche man in Zweifelsfällen zum Vergleich heranziehen kann.

Außerdem ist auch stets die chemische Untersuchung mit in Betracht zu ziehen, wenn durch die mikroskopisch erwiesene Beimengung die mittlere chemische Zusammensetzung der in Frage stehenden Ware verändert werden kann. Wenn-

gleich in vielen Fällen die chemische Zusammensetzung durch die Beimengung keine wesentliche Änderung erleidet, so wird doch in anderen Fällen durch die gleichzeitige Berücksichtigung des mikroskopischen und chemischen Befundes der Beweis der Verfälschung bezw. der Verunreinigung erst ein sicherer (vergl. S. 283).

Jedenfalls ist bei Beurteilung der Reinheit oder Unreinheit bezw. der Verfälschung aus den angegebenen Gründen mit Umsicht zu verfahren; es dürfte auch hier der Grundsatz im allgemeinen Geltung haben, daß es besser ist, daß ein Schuldiger unbestraft ausgeht, als daß ein Unschuldiger einer ungerechten Verdächtigung oder Bestrafung ausgesetzt wird. Ist aber eine absichtliche Verunreinigung oder Verfälschung mit Bestimmtheit erwiesen, so ist um so rücksichtsloser vorzugehen, als für manche Ungehörigkeiten auf dem Futtermittelmarkte bis jetzt kein solcher Rechtsschutz vorhanden ist, wie für den Verkehr mit menschlichen Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen.

I. Die Getreidearten und ähnliche stärkereiche Futtermittel.

Die Körner der Getreidearten sind Früchte, welche mit ihrer Samenschale an die Fruchtschale eng angewachsen sind. Das ganze Korn besteht aus der Schale, der Kleberschicht, dem Mehlkörper und dem Keimling.

Die Schale läßt sich unterscheiden in die Fruchtschale und die Samenschale, welche beide zusammen mit anhaftenden Teilen der Kleberschicht und des Mehlkörpers die Kleie liefern.

Die Fruchtschale gliedert sich weiter in die Oberhaut oder Epidermis, die Querzellenschicht und die Schlauchzellenschicht.

Die Samenhaut wird gebildet aus der sogenannten braunen Schicht und der hyalinen Schicht.

Bei der Gerste, dem Hafer und dem Reis sind mit der äußeren Fruchtschale noch eng verwachsen die Spelzen, welche durch das Dreschen nicht entfernt werden, während sie bei Roggen und Weizen als Spreu abgeschieden werden.

Obgleich die Früchte unserer Getreidearten im allgemeinen einen ähnlichen oder fast gleichen Bau besitzen, so zeigen sie doch in ihren einzelnen Schichten kleine Unterschiede in der Form und Größe ihrer Zellen, so daß man bei aufmerksamer Beobachtung mittels des Mikroskops wohl imstande ist, die Mehle und Kleien voneinander zu unterscheiden oder auch Zusätze geringwertiger Mehle zu erkennen.

Früher betrachtete man die Stärke als das hauptsächlichste Unterscheidungsmittel der Getreidearten. Sie ist auch in manchen Fällen in der Form so verschieden, daß hiernach eine Unterscheidung möglich ist. Bei weniger unterschiedlichen Formen kann die Größe der Stärkekörner mit entscheidend sein.

Der Durchmesser der Stärke der wichtigsten Getreidearten usw. beträgt z. B.:

	Gewöhnliches Vorkommen mm	Mittel mm
Roggenstärke	0,0369—0,0528	—
Weizenstärke	0,0283—0,0400	—
Gerstenstärke	0,0200—0,0263	—
Haferstärke	—	0,0044
Reisstärke	—	0,0066
Maisstärke	—	0,0200
Erbsenstärke	0,050 —0,057	—
Bohnenstärke	0,033 —0,063	—
Linsenstärke	0,033 —0,067	—
Sagostärke	0,065 —0,070	—
Arrowrootstärke	0,010 —0,100	—
Kartoffelstärke	0,060 —0,185	0,140

Vielfach läßt aber die Form und Größe der Stärkekörner ganz im Stich; man muß dann nach anderen kennzeichnenden Gewebselementen suchen.

Was die Vorbereitung dieser Gruppe Futter- und Nahrungsmittel für die mikroskopische Untersuchung anbelangt, so sei noch besonders bemerkt, daß man zur mikroskopischen Untersuchung der Stärkekörner entweder das natürliche Mehl oder den abgesiebten feineren Teil der Abfälle (Kleie usw.) mit so viel Wasser verreibt, daß nur eine weiß-trübe Flüssigkeit entsteht, von der ein Tropfen bei 300-facher Vergrößerung beobachtet wird.

Die Schalenanteile werden wie vorstehend mit verdünnter Salpetersäure und Kalilauge oder nach Th. Dietrich und A. Hebebrand (S. 286) aufgeschlossen.

Zur Aufhellung der Kleien kann auch das nachfolgend angegebene, von F. Barnstein[1]) veränderte Uhlitzschsche Verfahren angewendet werden: Etwa 5 g der durch ein 1 mm-Sieb geschlagenen Kleie werden mit 100—200 ccm einer sehr verdünnten, etwa 2 %-igen Salzsäure unter Umrühren in einer Porzellanschale bis zum Aufkochen erhitzt, die Flüssigkeit sodann durch ein Gazefilter, welches über einem Becherglase ausgespannt ist, gegossen, das Filter beutelförmig zusammengefaltet, der Inhalt des Beutels durch Reiben auf der Handfläche unter fließendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser klar abläuft, und das Filter schließlich ausgepreßt. Sodann wird der Rückstand in einem Porzellantiegel mit einer Mischung von Glyzerin und konzentrierter Essigsäure 1 : 1 bis zum Kochen erhitzt, der Inhalt des Tiegels wiederum auf das Gazefilter gegeben und die Glyzerin-Essigsäure durch geringes Auswaschen mit Wasser entfernt. Die mikroskopische Untersuchung des Präparates kann unter Wasser oder Glyzerin vorgenommen werden.

Bei der Aufhellung der Futtermehle reibt man zweckmäßig eine angemessene Menge zunächst mit Wasser an, um die Bildung von Klümpchen zu vermeiden, und verfährt dann wie oben angegeben.

Handelt es sich darum, aus Mehlsorten die kennzeichnenden Haare zu isolieren, so erhitzt man etwa 50 g Mehl längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, bis alle Stärke gelöst ist, läßt absitzen, gießt die Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz ab, füllt letzteren in ein spitz zulaufendes Absatzglas (Champagnerglas S. 252) um, verdünnt mit warmem Wasser, rührt um und läßt abermals absitzen. Die überstehende Flüssigkeit wird wiederum abgegossen und der Bodensatz mikroskopisch untersucht. Ch. Steenbusch schlägt vor, das Mehl vorher zu verkleistern (etwa 10 g mit 150—200 ccm Wasser), den auf 55—60° erkalteten Kleister mit Malzauszug (bereitet aus 20 g gemahlenem Malz durch 1-stündiges Behandeln mit 200 g kaltem Wasser und Filtrieren durch ein doppeltes Filter) oder besser durch Diastaselösung zu verzuckern, die Lösung abzugießen, den aus Haaren, Schalen und Proteinstoffen bestehenden Rückstand zur Lösung der letzteren mit verdünnter Natronlauge zu behandeln und den hierbei verbleibenden Rückstand mikroskopisch zu untersuchen.

L. Wittmack verwirft indes dieses Verfahren, weil einerseits durch den Malzaufguß leicht Haare in das Untersuchungsobjekt gelangen, andererseits durch die Natronlauge die Haarwandungen aufquellen und z. B. Roggenhaare das Aussehen von Weizenhaaren annehmen können.

Zur besseren Abscheidung der Haare und Zellpartien aus den aufgeschlossenen Mehlen empfiehlt es sich, dieselben in der Zentrifuge von Thörner[2]) zu zentrifugieren.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1902, 56, 392.
[2]) Chem.-Zeitung 1891, 15, 1201.

Roggen, Secale cereale *L.*

Der Roggen hat, wie der Weizen, mit dem er am nächsten verwandt ist, nackte, aus den Spelzen leicht herausfallende Körner, welche auf ihrer Epidermis,



Fig. 46. Roggen. Haarformen der Schale nach J. Möller. (Vergr. 300.)

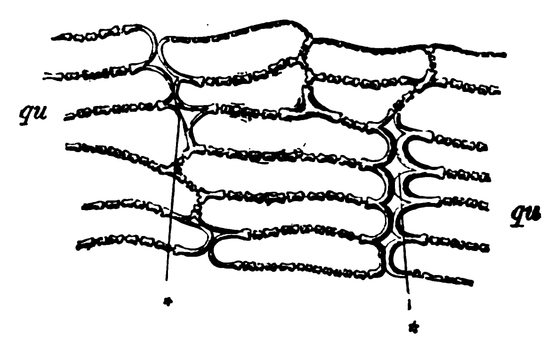


Fig. 47. Roggen. Querzellen nach J. Möller. (Vergr. 300.) * Die abgerundeten, porenfreien, dicken und dünnwandigen Endflächen.

besonders aber am Scheitel, dicht behaart sind und unter der Lupe seideglänzend erscheinen. Die einzelnen Gewebsschichten und Gewebsteile beider Getreidefrüchte bieten ebenfalls nur geringe Unterschiede. Die Roggenstärkekörnchen sind zwar in größerer Anzahl als beim Weizen von drei-, fünf- und mehrstrahligen breiten Spalten zerklüftet, im übrigen aber sind sich diese und die Gerstenstärkekörnchen in ihrem Bau und ihrer Größe so ähnlich, daß hiernach eine Unterscheidung dieser Getreidearten nicht möglich ist. Dagegen bieten die Längs- und Querzellen der Schale,



Fig. 48. Roggen-Stärke nach J. Möller. (Vergr. 300.)

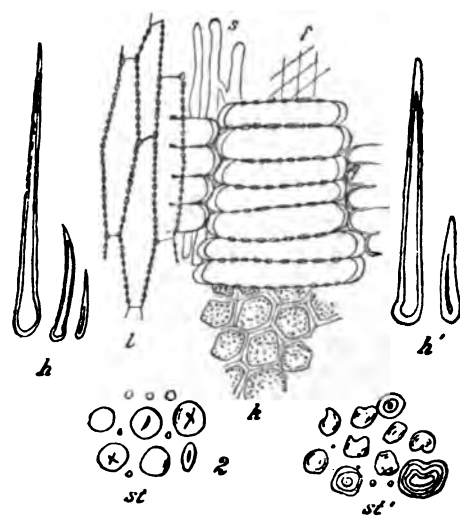


Fig. 49. Roggen. Schale usw. l Längszellen, q Querzellen, ihre Enden der Deutlichkeit halber etwas übertrieben verdickt, s Schlauchzellen, f Farbstoffschicht (Samenschale), k Kleberschicht, h und h' Haare, davon je das rechte stark verdickt, also nicht typisch, st Stärkekörner, st' Stärkekörner bei 62,5° verkleistert (nach L. Wittmack).

ferner die Haare einige Unterschiede, welche die Unterscheidung des Roggens vom Weizen ermöglichen. Dazu gesellen sich die verschiedene Verkleisterungstemperatur der Stärke und die verschiedene Färbung der Kleberzellen beider

Getreidearten als weitere Unterscheidungsmittel. Über die mosaikartig gefärbten Aleuronzellen des Roggens vergl. Tafel I am Schluß. Die erstgenannten Formelemente sind allerdings in den feinsten Mehlen nur in geringer Menge enthalten, können aber auch daraus nach der vorstehend angegebenen Aufschließung größerer Mengen Mehl gewonnen werden.

1. Die Längszellen der Schale des Roggens (Fig. 49l) sind perlschnur- oder rosenkranzartig getüpfelt, aber sie sind länger und nicht so stark getüpfelt, als beim Weizen (Fig. 55, S. 293).

2. Die Querzellen (Fig. 47 und Fig. 49q) sind ebenfalls nicht so lang und so stark rosenkranzartig verdickt, als beim Weizen (Fig. 50 u. 55). Außerdem sind sie an den schmalen Enden meist stark gequollen, besonders wenn das Präparat längere Zeit in Wasser liegt; die Enden sind abgerundet, weshalb zwischen ihnen oft rundlich-dreieckige Zwischenräume (Interzellularräume) bleiben, die sich mit Luft füllen und unter dem Mikroskop schwarz aussehen.

3. Die Haare des Roggens (Fig. 46 und Fig. 49h) sind dünnwandig, der Hohlraum ist stets weiter, als die Wand dick ist; das Lumen läßt sich meist bis in die Spitze des Härchens verfolgen. Eine Ausnahme hiervon machen nur die ganz kurzen Haare, und diese soll man nicht berücksichtigen. Nur in einzelnen ganz seltenen Fällen kommen auch einige längere Roggenhaare vor, die dickwandiger sind.

Die Größenverhältnisse der Roggen-, Weizen- und Gerstenhaare erhellen nach L. Wittmack und J. Möller aus folgenden Zahlen:

	Weizen	Roggen	Gerste	
Länge der Haare	120—742	50—420	50—150	μ.
Durchmesser der größten Haare	15—21	9—17	20—25	„
„ „ „ an der Basis	28	23	40	„
„ „ kleinsten Haare	9—10	8	20	„
Dicke der Wand	7	3—4	20	„
Weite des Lumens durchschnittlich	1,4—4,0	7	8—30	„

Weizen, Nacktweizen, Triticum vulgare *Vill.*

Der Weizen kommt in den verschiedensten Mahlerzeugnissen und deren Abfällen als verbreitetstes Nahrungs- und auch als Futtermittel zur Verwendung.

Die Verfälschung der Weizenmahlerzeugnisse mit denen des Roggens ist häufiger als die von Roggen mit Weizen. Letztere, nämlich die Verfälschung von Roggenmehl mit geringeren Weizenmehlsorten, kommt nur dann vor, wenn der Roggen zeitweise einen gleichen oder etwas höheren Handelspreis besitzt, als der Weizen.

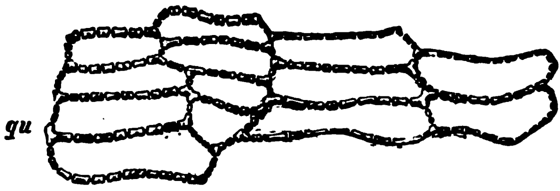


Fig. 50. Weizen. Querzellen nach J. Möller. (Vergr. 300.)

Die Formelemente, welche zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmahlerzeugnissen dienen können, mögen durch die vor- und nachstehenden Abbildungen gekennzeichnet werden.

Die Unterschiede dieser Formelemente von denen des Roggens sind schon vorstehend bei letzterem angegeben, nämlich:

1. Die Längszellen der Schale des Weizens (Fig. 55 l, S. 293) sind kürzer und stärker rosenkranzartig getüpfelt, als beim Roggen.

2. Die Querzellen der Schale des Weizens (Fig 50 und Fig. 55q) sind meist länger und ebenfalls viel stärker verdickt, als beim Roggen; sie sind an den schmalen Enden dünnwandig und stoßen dort meist mit scharfen Ecken aneinander (wesentlicher Unterschied von Roggen).

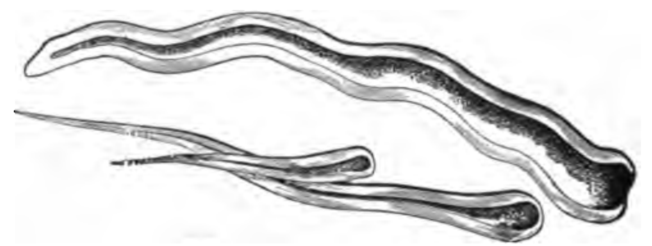


Fig. 51. Weizen. Haarformen der Schale nach J. Möller. (Vergr. 300.)

3. Die Haare des Weizens (Fig. 51 und Fig. 55h) sind viel zahlreicher, länger und dickwandiger; ihr Hohlraum ist oft nur linienförmig, höchstens so dick wie die Wand, und geht nicht wie beim Roggen bis in die Spitze.[1]) (Ausnahme beim Spelz.)

Fig. 52. Weizen-Stärke nach Möller. (Vergr. 300.)

Falls diese Formelemente über die Natur eines fraglichen Gemisches beider Getreidearten noch Zweifel bestehen lassen sollten, so kann zur weiteren Unterscheidung dienen:

4. Die Verkleisterung der Stärke; Roggenstärke wird bei einer Temperatur von 62,5^0 verkleistert, während Weizenstärke bei dieser Temperatur ihre Struktur noch behält und erst bei 65^0 verkleistert wird.

1 g des zu prüfenden Mehles wird nach L. Wittmack in einem Becherglase mit 50 ccm (oder 2 g mit 100 ccm) Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nun in ein Wasserbad oder in ein $^3/_4$ mit Wasser gefülltes großes Becherglas gesenkt. Durch eine kleine Flamme erwärmt man das Wasserbad und damit auch den Mehlbrei langsam auf genau 62,5^0, indem man häufig mit einem Thermometer umrührt. Ist die Temperatur von 62,5^0 erreicht, nimmt man sofort das kleine Becherglas heraus und taucht es in kaltes Wasser; die Probe ist alsdann zur mikroskopischen Untersuchung fertig.

[1]) J. Möller gibt (Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel, 1886, S. 92) an, daß diese Unterschiede nicht für die breiten, sondern nur für die schmaleren und kleineren bis mittleren Haare gelten (vergl. Fig. 51, das große Haar). Dem Verfasser will es aber scheinen, daß diese Abbildung Möllers nicht sehr naturgetreu ist oder nur für sehr selten vorkommende Weizenhaare gilt.

Die Roggenstärkekörner sind bei der Temperatur von 62,5° fast sämtlich aufgequollen, die meisten schon geplatzt und alle haben ihre Form, die ursprünglich linsenförmig war, zum Teil ins Unkenntliche verändert; nur einzelne sind noch ziemlich unverändert geblieben.



Fig. 53. Roggen-Mehl bis 62,5° erwärmt. Nach C. Böhmer.



Fig. 54. Weizen-Mehl bis 62,5° erwärmt. Nach C. Böhmer.

Die Weizenstärkekörner sind dagegen zum größten Teil noch fast ganz unverändert, höchstens etwas blasser oder etwas gequollen, nie ganz geplatzt; sie sind noch so stark lichtbrechend wie normale Stärkekörner und zeigen deshalb unter dem Mikroskop sehr scharfe schwarze Ränder, während die Roggenstärkekörner, selbst wenn sie ihre kreisrunde linsenförmige Gestalt noch behalten haben, meist von hellen Umrißlinien begrenzt sind. Im allgemeinen bietet reines, auf 62,5° mit Wasser erwärmtes Roggenmehl unter dem Mikroskop also ein Bild von aufgesprungenen, halb verkleisterten, sackartigen Stärkekörnern, Weizenmehl dagegen von runden, meist wohlerhaltenen Körnern. (Vergl. Fig. 53 und Fig. 54.)

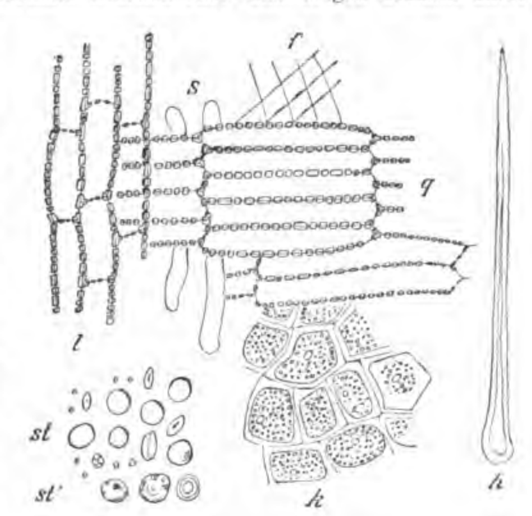


Fig. 55. Weizen. Schale usw. l Längszellen, q Querzellen, s Schlauchzellen, f Farbstoffschicht (Samenschale), k Kleberschicht, h Haare, st Stärkekörner, st' Stärkekörner aus ausgewachsenem Weizen (nach L. Wittmack).

5. Zur Bestimmung von geringwertigen Mehlen in Weizenmehl verfährt G. Volpino[1]) wie folgt: „30 g Mehl werden mit möglichst wenig Wasser zu einem Teig angemacht, der Kleber unter dem Wasserstrahl ausgewaschen und das zum Auswaschen dienende Wasser in einer unter die arbeitenden Hände gestellten Kristallisationsschale gesammelt. Sodann bringt man die angesammelte Flüssigkeit auf ein Stück Leinen, auf dem die etwa den Händen entgangenen Kleberstückchen aufgefangen werden. Die Flüssigkeit wird durch ein Asbestwollsäckchen mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe filtriert

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 1089.

und die auf dem Filter zurückbleibende Substanz gesammelt. Letztere läßt man darauf eine Stunde lang bei 100° im Ofen trocknen und bestimmt in 2 g derselben nach dem Verfahren von Kjeldahl den Stickstoff-Gehalt. Multipliziert man die gefundene Stickstoffmenge mit 6,25 so erhält man die vorhandene Proteïnmenge.

Liegt eine Verfälschung des Mehles vor, so wird dieser Wert für die in Wasser unlöslichen und nach Auszug des Klebers aus dem Mehle rückständigen Proteïnstoffe mehr oder weniger groß sein. Als verfälscht wird man ein Mehl ansehen können, das nach Auszug des Klebers eine mehr als 0,2 g betragende Menge unlöslichen Proteïns, auf 100 g Mehl bezogen, ergibt."

6. Die Färbung der Kleberzellen. (Vergl. Tafel I am Schluß.)

Zum Nachweise von Roggenmehl in Weizenmehl benutzt Fr. Benecke[1]) die unterschiedliche Eigenschaft, daß das Roggenmehl vorwiegend blaue, das Weizenmehl dagegen farblose, wenigstens keine blauen oder bläulichen Kleberzellen enthält. Diese Unterschiede können in einfachster Weise dazu dienen, Roggenmehl in Weizenmehl nachzuweisen, nicht aber umgekehrt Weizenmehl in Roggenmehl. Fr. Benecke verfährt wie folgt:

100 g des zu untersuchenden Mehles werden in ein birnenförmiges Gefäß geschüttet, welches ungefähr 500—600 g Wasser zu fassen imstande ist. Das Mehl wird bis zu $^2/_3$ der Birne mit Chloroform übergossen, die Birne mit einem Korke verschlossen, darauf tüchtig durchgeschüttelt, so daß das Mehl sich gleichmäßig verteilt. Alsdann füllt man so viel Chloroform nach, daß nur noch wenige ccm in der Birne frei bleiben, verschließt letztere wieder, schüttelt sie abermals stark und läßt auf einer passenden Unterlage ruhig stehen. Sehr bald setzen sich Schmutz- und Staubpartikelchen als schokoladenbrauner Bodensatz ab, allmählich, meist nach etwa 24 Stunden (die Zeitdauer ist unter anderem auch wohl von der Zimmertemperatur abhängig), findet eine weitere Sonderung der Mehlbestandteile statt. Sowohl bei Roggen- als wie bei Weizenmehl setzen sich am Boden vorzugsweise die Kleberzellen ab, während oben die übrigen Mehlbestandteile, insbesondere das Stärkemehl, eine feste, dichte Decke bilden, welche kaum eine Kleberzelle einschließt. Die sich am Boden absetzenden Kleberzellen sind meist außer geweblichem Verband, teils einzelne ganze, teils Bruchstücke von Zellen.

Zwischen Bodensatz und Decke befindet sich eine mehr oder weniger klare, gelbe Chloroformlösung.

Bei Roggenmehl geringster Beschaffenheit (Rm. II)[2]) zeigt die Hauptmasse des Bodensatzes eine dunkel-olivengrüne Farbe, wie sie auf der am Schluß des Buches beigegebenen Tafel I bei I, 4 wiedergegeben ist; die Decke hat eine hellbraune Farbe. Bei Weizenmehl bester Beschaffenheit (Wm. 000) hingegen hat der Bodensatz eine bräunlich-gelbe Farbe, wie sie auf der Tafel bei I, 1 gemalt ist, und die Decke besitzt eine fast weiße Farbe, die nach oben in eine schwach bräunliche Farbe übergeht. Die grüne Farbe beim Roggenmehl ist begründet im Gehalt der Kleberzellen an einem blauen Farbstoff; durch Mischung mit gelblichen und bräunlichen Mehlbestandteilen sowie Staubpartikelchen kommt die grüne Farbe zustande. Da der blaue Farbstoff dem Weizen fehlt, so zeigt der Bodensatz von Weizenmehl auch nur eine gelbe bis braune Färbung ohne jeden bläulichen oder grünen Ton.

Ein weiterer Unterschied ist quantitativer Art: Der Bodensatz ist beim Roggenmehl geringster Beschaffenheit weit größer als bei Weizenmehl bester Beschaffenheit. Es würde aber falsch sein, anzunehmen, daß dies ein durchgreifender Unterschied zwischen Roggen- und Weizenmehl sei; er zeigt sich hier nur, weil eine Roggenmehlsorte geringster Beschaffenheit einer Weizenmehlsorte erster Beschaffenheit gegenübergestellt wird. Richtig ist allerdings, daß im allgemeinen der Bodensatz bei Roggenmehlen beträchtlicher ist als

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1889, **36**, 337.

[2]) Der Kürze wegen sind im folgenden, wie auch auf der beigegebenen Tafel I die Roggenmehle mit „Rm." die Weizenmehle mit „Wm." bezeichnet, wie es auch meist in der Praxis üblich ist. Die Feinheit der Sorten nimmt ab entsprechend den Zahlen: 000. 00, 0, I, II, III.

bei Weizenmehlen, aber dies mag damit zusammenhängen, daß bei der Herstellung von Roggenmehl durchschnittlich nicht die gleichgroße Sorgfalt in Anwendung kommt, wie bei Herstellung von Weizenmehl.

Durch eine große Reihe von Einzelversuchen hat Benecke feststellen können, daß mit der zunehmenden Feinheit des Mehles die Menge des Bodensatzes abnimmt. Es ist also der Bodensatz von Wm. 000 geringer als von Wm. 00, und dieser wieder geringer als von Wm. 0 bezw. Wm. I usw., und ebenso nimmt der Bodensatz zu von Rm. 00 zu Rm. 0, Rm. I, Rm. II usw. Würden wir Rm. 00 und Wm. III vergleichen, so wäre das Verhältnis ein umgekehrtes, indem der Bodensatz von Wm. III weit beträchtlicher ist als der von Rm. 00.

Da die Hauptmasse des Bodensatzes aus Kleberzellen besteht, so leitet Benecke aus seinen Versuchen den Satz ab: Die Feinheit des Mehles läßt sich nach der Anzahl der Kleberzellen bemessen. Die Mächtigkeit des Bodensatzes hängt von dem Feinheitsgrade, die Farbe von der Herkunft des Mehles ab.

So wie Roggenkleie durch die blauen Kleberkörner in Weizenkleie leicht und sicher nachgewiesen werden kann, so ist es also auch möglich, Roggenmehl in Weizenmehl aufzufinden, und zwar etwa 20 % Roggenmehl-Zusatz mit größter Sicherheit ohne jede Anwendung des Mikroskops; wenn geringe Sorten Roggenmehl verwendet sind, so lassen sich auch noch 10 % oder sogar 5 % nachweisen.

Ein Zusatz von 10 % Rm. 0 zu Wm. 00 kann indes nicht mehr mit Sicherheit durch die grüne Färbung ermittelt werden. Zum Nachweise geringer Zusätze feinerer Sorten Roggenmehl verfährt man wie folgt:

Die in der Birne[1]) sich bildende Decke wird vorsichtig zerrührt und mit dem Chloroform herausgespült; man gießt alsdann Äther in die Birne, rührt den Bodensatz auf und spült ihn in eine kleine Porzellanschale, läßt absitzen, dekantiert den Äther ab, übergießt mit mäßig konzentrierter Essigsäure und kocht unter Umrühren den Rückstand einmal auf. Man wendet so viel Essigsäure an, daß nach dem Erkalten noch eine flache Schicht über dem gekochten Brei steht.

Weizenmehl in dieser Weise behandelt, zeigt eine gelbbraune Farbe ohne jeden Stich ins Rote, Roggenmehl dagegen eine prachtvolle, tief rosenrote Färbung. Diese beiden Farbenreaktionen sind auf der Tafel unter II durch Streifen 1 (Wm. 3) und Streifen 4 (Rm. 2) zur Darstellung gebracht. Es sind dies dieselben Mehle, welche ohne Behandlung mit Essigsäure die Farben der gleichlautend numerierten Streifen unter I zeigen. Unter II sind dann ferner dargestellt: die Farben der Mehlgemische 3, 9 und 8; Streifen II, 3 (50 % Rm. 2 zu Wm. 3) zeigt noch eine stark rote Färbung, bei Streifen 9 (20 % Rm. 0 zu Wm. 00) ist die Färbung schwächer, aber noch recht deutlich.

Streifen 8 gibt die Färbung eines Mehlgemisches von 90 % Wm. 00 mit 10 % Rm. 0, bei welchem nach alleiniger Behandlung mit Chloroform kein grüner Farbenton mehr mit Sicherheit wahrzunehmen ist (I, 8). Nach Behandlung des Bodensatzes mit Essigsäure ist aber in unzweifelhafter Weise ein rötlicher Farbenton noch nachweisbar, wie ihn II, 8 zeigt. Auf den ersten Blick mag es scheinen, als ob der rötliche Ton nicht sicher wahrzunehmen sei; man braucht aber nur Streifen 9, 3 und 4 mit weißem Papier zu überdecken, um sich vom Vorhandensein des rötlichen Tones zu überzeugen. In der Praxis wird man einfach nur ein in gleicher Weise behandeltes, unzweifelhaft reines Weizenmehl daneben zu halten brauchen, um Gewißheit darüber zu erhalten, ob eine rötliche Färbung vorhanden ist oder — was dasselbe sagen will — ob das Weizenmehl einen Zusatz von Roggenmehl enthält.

Mahl- und sonstige Abgänge von Roggen und Weizen, ihre Verunreinigung und Unterscheidung.

Zu den tagtäglich wiederkehrenden Aufgaben in den agrikulturchemischen Laboratorien gehört der Nachweis von Mahlerzeugnissen des Roggens in Weizen oder umgekehrt, ferner der Nachweis von Verunreinigungen in denselben.

[1]) Statt der Birne werden in diesem Falle zweckmäßiger große Gläser angewendet, welche die Form eines Champagnerglases haben und oben mit einem Korkpfropfen verschließbar sind; aus solchen Gläsern läßt sich die Decke leicht abheben und daher ist eine

Bei der Beurteilung der Reinheit von Mahlerzeugnissen des Roggens und Weizens muß aber beachtet werden, daß eine geringe Beimengung (etwa 5 %) der einen Getreideart zu der anderen leicht vorkommen kann, ohne daß ein absichtlicher Zusatz anzunehmen ist. Geringe Beimengungen der einen in der anderen Getreideart können daher nicht ohne weiteres als Verfälschung angesehen werden; erst größere Beimengungen sind zu beanstanden. Diese lassen sich aber nicht oder nur durch äußerst sorgfältiges und langwieriges Auszählen der fremden Gewebselemente unter dem Mikroskop in annähernden Prozentsätzen angeben.

1. Die Untersuchung von Mehlen auf Reinheit. Für die Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl kommen die vorstehend angegebenen Formelemente, besonders die Haare, Quer-, auch Längszellen, ferner das Verhalten der Stärkekörner und Kleberzellen in Betracht. Dasselbe gilt von Futtermehlen (Boll-. Schwarzmehl usw.). Dagegen bedarf

2. die Untersuchung der Kleien noch einiger besonderen Erläuterungen; denn in diesen finden sich die Formelemente nicht nur in einem anderen Verhältnis, sondern auch neben diesen die verschiedensten anderen Verunreinigungen.

Nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R. ist Kleie der Abfall, welcher beim Mahlen des vorher von Verunreinigungen befreiten, also reinen, mahlfertigen Kornes entsteht.

Die Erzeugnisse des Entspitzens sind demnach zu den Bestandteilen der Kleie zu zählen, nicht aber etwaige Ansammlungen in den Staubkammern.

Beim Verkauf von Kleie ist die Gehaltsgarantie für Nährstoffe möglich und anzustreben.

Die Kleie muß unverdorben sein und soll nur aus dem ihrem Namen entsprechenden Material hergestellt sein. Mischungen von Kleie sind unter Angabe der Bestandteile besonders zu bezeichnen.

Bei der Weizenkleie unterscheidet man mehrere Sorten, nämlich: Flugkleie, bestehend aus den beim Putzen durch den Ventilator abgeblasenen Staubteilchen und Schalenblättern, die zur Fütterung nicht verwendet werden soll; Spitzkleie, bestehend aus den beim „Spitzen" des Weizens auf einem besonderen Mahlgang erhaltenen behaarten Spelzen neben einem großen Teil der Weizenschalen — letztere können durch die neuen Mahleinrichtungen auch fast rein für sich gewonnen werden —; sie werden aber mit der Spitzkleie der gewöhnlichen Kleiesorten entweder der groben bezw. Schalenkleie oder der feinen bezw. Gries- oder Dunstkleie zugesetzt. Letztere enthalten neben den Bestandteilen der Frucht- und Samenschale die Gesamtreste des unter der letzteren liegenden Knospenkernes, die Aleuronschicht und Reste des Stärkekörpers.

Bei der Vermahlung des Roggens fällt neben dem Futtermehl durchweg nur eine Sorte Kleie ab; um so mehr ist sie den Verunreinigungen bezw. den Verfälschungen, besonders durch die jetzigen Abfälle des Weizens ausgesetzt, welche, wie die Weizengrieskleie, Spitz- und Flugkleie, mit unbewaffnetem Auge der Roggenkleie ähnlich erscheinen oder ihr eine helle — d. h. beliebtere — Farbe erteilen.

Besonders häufig ist der Zusatz von dem Kornausputz oder Ausreuter bei beiden Kleien; unter Kornausputz bezw. Ausreuter versteht man alle beim Reinigen und Putzen des Getreides abgeschiedenen Abfälle organischer Natur, als da sind:

Vermengung der Bestandteile des Bodensatzes mit denen der Decke weit mehr ausgeschlossen. Vergl. die von Ed. Spaeth (Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 10) für diese Zwecke besonders vorgeschlagenen Sedimentiergläser S. 252.

Mutterkorn und Pilzsporen, Spreu, Flugkleie, Bart mit Haaren, Maden, Käfer, Raupen, Mäusekot, ferner Getreidebruchkorn und die zahlreichen Unkrautsamen, z. B. Kornrade, Wicken- und Knöterich-Arten, Wachtelweizen, Melde, Ackerhahnenfuß, Taumellolch und sonstige Grassamen, Kornblume, Ackersenf, Ackersteinsamen usw.; dazu kommen dann noch vielfach erdige Bestandteile und Kehricht. Wenn der Ausputz bloß aus den gereinigten und gemahlenen Unkrautsamen bestände, so würde gegen die Verwendung des Ausputzes zur Fütterung kaum etwas zu erinnern sein; denn dieser Ausputz, auch Kleie-, Hühner- oder Wickenweizen bezw. Kitzkorn genannt, kann unter Umständen ohne Schaden und sogar mit Vorteil verfüttert werden.[1]) Weil aber der Ausputz auch giftige — wenigstens wenn in größerer Menge vorhanden, giftige — Unkrautsamen, ferner auch Mutterkorn, Brand- und Pilzsporen zu enthalten pflegt, so muß der Zusatz solchen Ausputzes im großen Umfange zu Kleie wie nicht minder die Verwendung des Ausputzes selbst oder der damit versetzten Kleie als gleich verwerflich bezeichnet werden. Auch ist zu berücksichtigen, daß kleine, nicht vermahlene Unkrautsamen auch dem Kauvorgang sich entziehen, unzerkleinert in den Kot übergehen und damit zur abermaligen Verunkrautung des Ackerlandes beitragen können.

Zu den Ungehörigkeiten vorstehender Art im Kleienhandel gesellen sich als direkte Verfälschungen verschiedene Zusätze von wertlosen fremden Abfällen, wie gemahlenen Gersten-, Hafer-, Reis- und Hirsespelzen, Erbsen-, Bohnen-, Erdnuß-, Kaffee- und Kakaoschalen, der Ausputz von Klee- und Leinsamen, Kartoffelpülpe usw.

Der Weizen wird ferner auf Stärke und Bier verarbeitet. Bei der Weizenstärke-Herstellung werden als Abfälle gewonnen: die Weizentreber (diese, aus den Hülsen bestehend, werden aber nur gewonnen, wenn geschrotener, ganzer Weizen und nicht wie üblich Weizenmehl verwendet wird), die Weizenschlempe, frisch und getrocknet (aus proteinreichem Stärkeschlamm nebst Zellteilen bestehend) und der Weizenkleber, welcher jetzt durchweg durch Trocknen und Pulvern für menschliche Ernährungszwecke unter dem Namen Aleuronat, Roborin usw. wieder nutzbar gemacht wird, teilweise auch zur Herstellung von Schusterleim dient. Die bei der Herstellung von Weizenbier (Weißbier) gewonnenen Abfälle: Weizenmalztreber und Weizenmalzkeime, haben eine ähnliche Zusammensetzung wie die Gerstenabfälle dieser Art (siehe weiter unten).

Der Roggen dient außer zur Mehlgewinnung durchweg nur noch zur Branntweingewinnung (Kornbranntwein, Dornkaat, Gilka, Whisky); die hierbei gewonnenen Roggenbranntwein-Treber und -Schlempe haben eine gleiche Zusammensetzung wie die Abfälle dieser Art bei Verarbeitung anderer stärkereicher Rohstoffe und werden wie diese verwendet.

a) Makroskopische Untersuchung der Kleie. Die makroskopische Untersuchung der Kleie kann nach F. Barnstein zweckmäßig wie folgt vorgenommen werden:

Ein abgewogener Teil der sorgfältig gemischten unvermahlenen Probe wird mittels des bekannten Nobbeschen Siebes zerlegt (Barnstein benutzt die Siebsätze

[1]) O. Hagemann hat (Landw. Jahrbücher 1903, 32, 929) z. B. nachgewiesen, daß die Verfütterung von kornradehaltigem Futter — Kühe erhielten bis 2,5 kg reiner Kornrade für 600 kg Leb.-Gew. und Tag, Schweine bis 60 % Kornrade in den Futtermischungen —, wie es in den regelrechten Müllereibetrieben gewonnen wird, bei den Haustieren keine Vergiftung hervorruft; indes können Milchkühe nach reichlicher Kornrade-Fütterung Milch mit einem minderwertigen Fett von abnormer Beschaffenheit liefern.

mit $1^1/_2$, 1 und $^1/_2$ mm Lochweite), der Inhalt der einzelnen Siebsätze auf glattem, farbigem Papier ausgebreitet und mit Lupe und Mikroskop durchmustert. Der erste Siebsatz enthält alle etwa vorhandenen gröberen Beimengungen, wie Getreidespelzen, Mutterkorn, ganze und zerschlagene Getreidekörner, Unkrautsamen und Teile davon, Erdklümpchen, Mäusekot, ferner auch Kleie und Mehlschweißklumpen usw. Es ist sehr empfehlenswert, hierbei stets dieselbe Menge (25 g) Kleie zu verwenden, weil auf diese Weise bei Untersuchung einer mit Kornausputz vermischten Kleie eine bessere Übereinstimmung in der Angabe der vorhandenen, äußerlich unverletzten Unkrautsamen, deren Menge auf 1 kg umzurechnen ist, erzielt wird. Auch der zweite Siebsatz enthält häufig noch eine erhebliche Zahl nicht zermahlener kleiner Unkrautsamen, unter anderem Lepidium, Capsella bursa, Aira, Viola, Urtica, Crepis, Erysimum, Chenopodium, Papaver, Euphorbia usw. Bei aufmerksamer Durchmusterung mit der Lupe lassen sich auch gewisse fremde Zusätze, wie namentlich Hirseschalen, Reisspelzen, Weizenbärte und dergl., im ersten und zweiten Siebsatz nachweisen.

Der Inhalt des dritten und vierten Siebsatzes ist zunächst mittels einer Lupe auf etwa vorhandene Milben zu prüfen. Sind solche in größerer Menge in der Kleie enthalten, so kann man ihre Gegenwart auch ohne Anwendung einer Lupe feststellen, wenn man den ausgeschütteten Siebinhalt mit einer glatten Tafel, etwa mittels des Siebbodens oder einer Glasplatte zusammendrückt, so daß der Rand des Haufens eine steil abfallende Fläche bildet. Alsdann werden die durch die Bewegung der Milben verschobenen Kleieteilchen an der Randfläche abgleiten. Bei sehr mehlreicher Kleie oder besser noch bei Futtermehlen kann die Oberfläche des Haufens durch die beschriebene Behandlung so geglättet werden, daß die von Milben auf der Oberfläche ausgeworfenen Häufchen schon mit bloßem Auge beobachtet werden können. Die letzten Siebsätze sind ferner mikroskopisch und zwar mit und ohne Zusatz von Jodlösung auf fremde Stärkekörnchen, Schimmelpilzschläuche, Brand-, Rost- und Schimmelpilzsporen, Milben und Milbeneier, mineralische Zusätze und auf eine etwaige abnorme Beschaffenheit der Stärkekörnchen zu prüfen.

b. Mikroskopische Untersuchung. Für die mikroskopische Untersuchung wird die Kleie nach S. 286 bezw. 289 aufgeschlossen.

1. Am häufigsten ist die Frage zu entscheiden, ob Weizen- oder Roggenkleie oder ein Gemisch beider vorliegt. Für die Unterscheidung beider Kleiesorten dienen auch hier:

α) Die Querzellen (vergl. S. 290, 291 bezw. 293).

β) Die Haare (vergl. S. 290, 292 bezw. 293). Der Weizenbart enthält etwa 4-mal mehr Haare als die Scheitelzellen des Roggens. Ist eine Roggenkleie mit Weizenkleie vermengt, so sind neben den eigentlichen Kleiebestandteilen des Weizens auch noch ganze Weizenbärte und einzelne Weizenhaare vorhanden, die schon bei Betrachtung mit der Lupe durch ihren seidigen Glanz auffallen. Findet man dagegen an kennzeichnenden Weizenformelementen fast nur Weizenhaare und nur verhältnismäßig wenige oder kaum Weizenquerzellen, so liegt entweder Weizenspitzkleie oder ein Gemisch von dieser mit Roggenkleie vor, wenn auch Roggenquerzellen und Roggenhaare vorhanden sind.

γ) Die Aleuronzellen. „Da der blaue Farbstoff der Roggen-Aleuronzellen selbst in verdünnten Alkalien und Säuren leicht löslich, auch in Wasser nicht unlöslich ist, sich aber in Alkohol, Äther, Chloroform, Glyzerin und Nelkenöl nicht löst, so verfährt man nach Benecke[1]) bei der Untersuchung erfahrungsgemäß am besten folgendermaßen: „Ein Teelöffel voll des zu untersuchenden Futtermittels

[1]) Vergl. C. Böhmer, Die Kraftfuttermittel, Berlin 1903, S. 158.

wird in einem Porzellanmörser wiederholt und so lange mit Äther angerieben und abgeschlämmt, bis der Äther nur noch wenig durch Mehlteilchen getrübt abläuft. Den Rückstand spült man aus der Reibschale mit Äther in ein Bechergläschen, gießt den Äther ab und untersucht eine Probe in Nelkenöl bei 100- bis 200-facher Vergrößerung und voller Beleuchtung. (Bei stärkerer Vergrößerung ist die Färbung nicht mehr sicher erkennbar.) Die Behandlung mit Äther hat den Zweck, störende Stärkekörner fortzuschwemmen, eine wenigstens teilweise Trennung der einzelnen Schichten herbeizuführen und die Luft aus den Zellen zu entfernen. Findet man in einer Kleie gar keine blauen Aleuronzellen, so ist keine Roggenkleie vorhanden; die Masse besteht dann lediglich aus Weizenkleie. Beobachtet man aber blaue Aleuronzellen, so ist unzweifelhaft Roggenkleie zugegen, falls nicht etwa Einkorn, Gerste, blauer oder violetter Mais oder Negerhirse in Frage kommen. Sehr schwer und unter Umständen fast unmöglich ist es, den Prozent-Gehalt einer Weizenkleie an Roggenkleie anzugeben oder zu ermitteln, ob eine Roggenkleie frei von Weizenkleie ist, weil jede Roggensorte eben auch farblose Aleuronzellen führt und die verschiedenen Sorten sich in bezug auf die Menge dieser Zellen verschieden verhalten. Man kann nur feststellen, wieviel Roggenkleie mindestens einer Weizenkleie zugesetzt ist, indem man durch Zählen und Messen der ganz oder teilweise blau gefärbten Fragmente der Aleuronschicht ihr Verhältnis zu den ganz farblosen ermittelt. Nur wenn verhältnismäßig wenige blaue Aleuronzellen, dagegen sehr viele völlig ungebläute Stückchen der Aleuronschicht angetroffen werden, ist auch der Schluß auf Zusatz von Weizenkleie gerechtfertigt. Noch sei erwähnt, daß, wenn man die mit Äther behandelte, in Nelkenöl befindliche Roggenkleie auf einer Glasplatte über weißer Unterlage ausbreitet, man nach Benecke schon makroskopisch, besser mit der Lupe die blau gefärbten Fragmente der Aleuronschicht auffinden kann. Der Unterschied tritt besonders auffallend hervor, wenn man eine Glasplatte mit einer in gleicher Weise behandelten Weizenkleie danebenbringt."

δ) Viel Brandsporen in einer Kleie deuten auf Kleie von Weizen (auch Mais, Gerste und Hafer) hin, weil diese sehr häufig von Brand befallen werden, Roggen dagegen nur sehr selten. Umgekehrt zeigt das Vorkommen von Mutterkorn in der Kleie an, daß Roggenkleie oder ein Gemisch von dieser mit Weizenkleie vorliegt, weil Mutterkorn nur auf Roggen auftritt.

2. Über die Beimengung der Abfälle von anderen Getreidearten oder Hülsenfrüchten, Erdnuß-, Kakao-, Kaffeeschalen usw., sowie über die vorhandenen Unkrautsamen geben einerseits die Form der Stärkekörner, andererseits die Gewebselememte der Spelzen bezw. Schalen Aufschluß (vergl. die Abbildungen und Ausführungen über diese weiter unten; ferner über die Erkennung einiger Unkrautsamen auf chemischem Wege S. 271).

Spelzweizen.

Der Spelzweizen, welchen drei Arten, den Spelt oder Dinkel (Triticum Spelta *L.*), Emmer (Tr. dicoccum) und Einkorn (Tr. monococcum), umfaßt, unterscheidet sich dadurch vom Nacktweizen, daß seine Ährchen von den Klappen so fest umschlossen sind, daß sie beim Dreschen nicht herausfallen. Aus dem Grunde muß der Spelzweizen auch etwas anders verarbeitet[1]) werden, als der Nacktweizen. Das Korn wird auch hier zunächst geputzt, dann von Klappen, Deck- und Vorspelzen befreit oder geschält (auch Gerben, die Mühlen „Gerbesteine" genannt) und weiter auf Zyklonen hiervon und von den Unkrautsamen befreit. Der hierbei gewonnene Abfall heißt „Gerbstaub" und dient als Gänsefutter. Die

[1]) Vergl. P. Hauptfleisch, Landw. Versuchs-Stationen 1903. 58, 57.

geschälten (gegerbten) Kerne erfahren durch die weitere Verarbeitung eine Trennung in Spreu, Spreu mit Kernen und reine Kerne, und letztere unterliegen erst dem eigentlichen

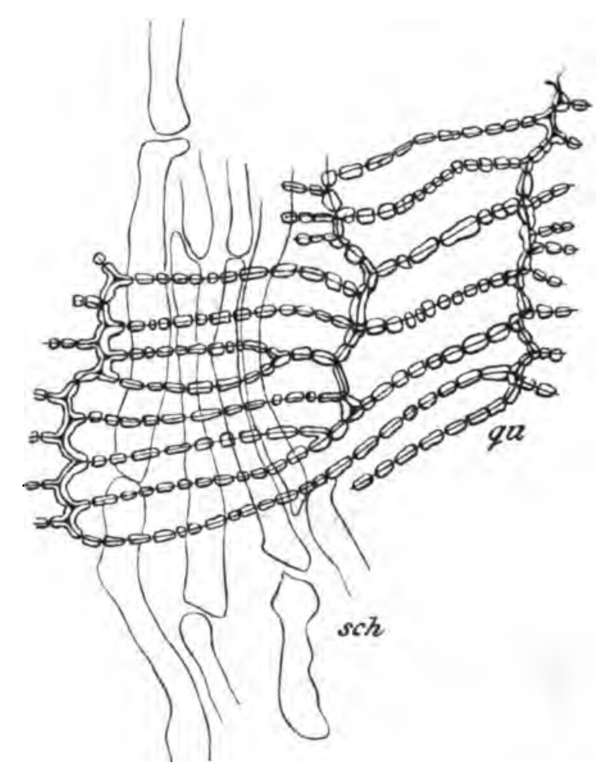


Fig. 56. Dinkel. Querzellen und Schlauchzellen, von der Fläche gesehen. qu Querzellen mit deutlichen Tüpfeln; dahinter Schlauchzellen sch. (Vergr. 220.) Nach Hauptfleisch.

Mahlvorgang wie der Nacktweizen. Die hierbei gewonnenen Futterabfälle sind: 1. Gerbstaub, 2. Futterspreuer, 3. Koppstaub, beide vielfach vermischt mit 4. dem Futtermehl, 5. Spitzkernle, 6. grobe Schalenkleie, 7. Grieskleie.

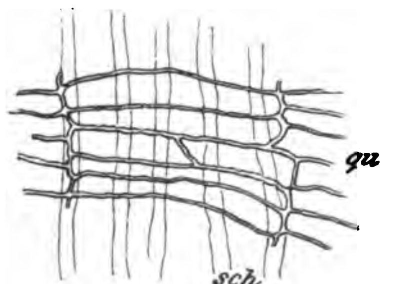


Fig 57. Einkorn. Querzellen und Schlauchzellen, von der Fläche gesehen. qu Querzellen mit mehr oder weniger deutlichen Tüpfeln; dahinter Schlauchzellen sch. (Vergr. 220.) Nach Hauptfleisch.

Die diesen Abfällen etwa beigemengten Unkrautsamen usw. können dieselben sein, wie beim Nacktweizen (S. 297).

Auch ist der Bau des Kornes der Spelzweizen bis auf die noch vorhandene Deckspelze im wesentlichen dem des Nacktweizens gleich. Von den Gewebselementen bieten die Stärkekörner und Haare von Roggen, Weizen und Gerste ebenfalls keine solchen Unterschiede, daß darauf ein mikroskopischer Nachweis gegründet werden könnte. Die Haare des Emmers gleichen, was Länge und Weitlumigkeit anbelangt, am meisten denen des Roggens, die Haare des Einkorns denen des Weizens, während die Haare des Dinkels gewissermaßen in der Mitte zwischen beiden stehen. Die Länge der letzteren schwankt nach Hauptfleisch zwischen 100—1280 μ, der Durchmesser der größten Haare im Schaft

21—27 μ, an der Basis 34—42 μ, der Durchmesser der kleinsten Haare 16—28 μ, Dicke der Wand 8 μ, Weite des Lumens 1,6—6,6 μ. Dagegen geben nach Hauptfleisch (l. c.) wichtige Unterscheidungsmerkmale:

1. Die Längszellen. Während nämlich die Längszellen des Roggens schwach getüpfelt sind und die Wandverdickungen zwischen den Tüpfeln im Profil rundlich erscheinen, sind die Tüpfel beim Nackt- und Spelzweizen viel stärker, die Wandverdickungen erscheinen im Profil rechteckig oder doch scharfeckig und ziemlich geradlinig konturiert. Das tritt besonders auffällig hervor, wenn man diese Zellen, deren Wände sehr quellungsfähig sind, mit verdünnter Kalilauge behandelt.



Fig. 58. Dinkel. Innere Epidermiszellen der Vorspelze, von der Fläche gesehen. Vergr. 150. (Seibert Ok. I, Obj. III.) Nach Hauptfleisch.

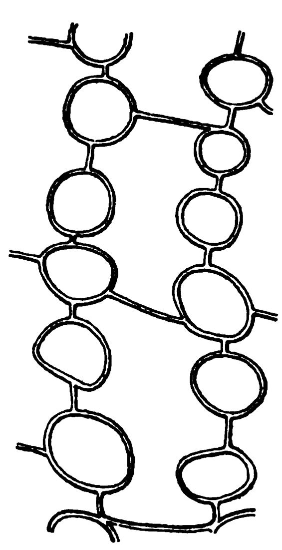


Fig. 59. Einkorn. Schwammparenchymzellen aus der Vorspelze, von der Fläche gesehen. Vergr. 220. (Zeiß Ok. II, Obj. F.) Nach Hauptfleisch.

2. Die Quer- oder Gürtelzellen (Fig. 56, S. 300). Die Querzellen des Dinkels sind länger als die des Roggens und auch meist länger als die Längszellen, zu deren Längsrichtung sie senkrecht verlaufen; sie sind meistens noch stärker getüpfelt als die des Weizens und stoßen mit Schmalseiten fest aneinander, ohne Interzellularräume — oder doch nur in Spuren — im Gegensatz zu Roggen zu bilden. Die Querzellen des Emmers und Einkorns (Fig. 57, S. 300) sind dagegen zarter, zeigen keine so deutliche Tüpfelung als die des Weizens, während ihre Längszellen sehr stark getüpfelt sind. Sie gleichen daher in dieser Hinsicht den Querzellen des Roggens, sie haben aber zum Unterschiede von letzterem keine Interzellularräume oder diese sind doch auf ein Mindestmaß beschränkt.

3. Die Aleuronkörnerschicht. Die Zellen der Aleuronschicht, die aber keinen auswaschbaren Kleber liefern, sind nach v. Höhnel im allgemeinen und stets größer — Breite der Zellen 37 bis 50 μ, Durchmesser der Proteinkörner 1,3 bis 4,2 μ —, als die der anderen Getreidearten, was aber Hauptfleisch bei einem vergleichsweise angebauten Theiß-Weizen nicht bestätigt fand. Dagegen geben nach Hauptfleisch

4. die Zellenelemente der Spelzen und Klappen ein vorzügliches Mittel zur Unterscheidung; dieses ist um so wichtiger, als sich Teile dieser Bestandteile nicht nur in den Kleien und Futtermehlen, sondern auch in den reineren Mehlen in geringer Menge finden werden. Der Querschnitt der inneren oder Vorspelze zeigt durchweg 3, zuweilen 4, zuweilen auch nur 2 Zellreihen, die alle ziemlich dickwandig und ziemlich langgestreckt sind; an diese setzt sich die äußere oder Deckspelze an, welche wesentlich mannigfaltiger gebaut ist als die Vorspelze, und auch andere Elemente aufweist, als diese. Die kennzeichnenden Zellen der Vor- und Deckspelze sind, von der Fläche gesehen, folgende:

a) Die inneren Epidermiszellen der Vorspelze des Dinkels (Fig. 58, S. 301). Es sind langgestreckte, prosenchymatische Zellen, die meist spitz endigen und keine Interzellularräume bilden; nicht selten tragen sie auf ihrer Außenseite kurze, stachelige Härchen.

b) Schwammparenchymzellen aus der Vorspelze des Einkorns (Fig. 59, S. 301). Sie schließen sich den Epidermiszellen an, sind stark zusammengedrückt und besitzen eine dünne, vielfach gebogene, durchsichtige Membran und zwischen sich zahlreiche Inter-

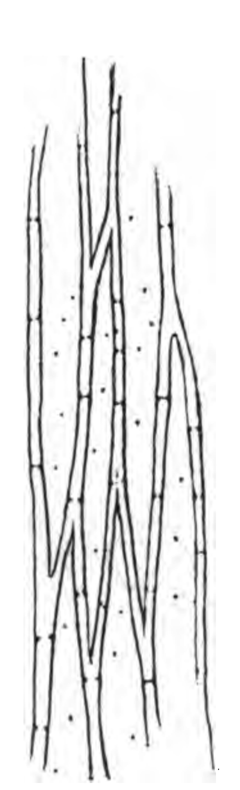


Fig. 60. Dinkel. Faserzellen der mittleren Schicht der Vorspelze, von der Fläche gesehen. (Vergr. 150.) Nach Hauptfleisch.



Fig. 61. Dinkel. Zellen der äußeren Epidermis aus der Vorspelze, von der Fläche gesehen. l Langzellen, k Kieselzellen, z Zwillingszellen, h Haar. (Vergr. 520.) Nach Hauptfleisch.

zellularräume. Diese Zellen fehlen in den Vorspelzen des Dinkels wie des Maises, sind aber in denen des Emmers und Einkorns wie der meisten Getreidearten vorhanden.

c) Faserzellen der mittleren Schicht der Vorspelze des Dinkels (Fig. 60). Sie haben eine den Zellen der Epidermis ähnliche Form mit ziemlich dicker Wand, die allseitig spärlich und nicht stark getüpfelt ist.

d) Zellen der äußeren Epidermis aus der Vorspelze des Dinkels (Fig. 61). Diese Zellen haben die am meisten kennzeichnende Form zur Unterscheidung von denen anderer Getreidearten und nur mit der Epidermis der Außenseite der Gerstenspelzen eine gewisse Ähnlichkeit. Die Epidermis setzt sich wie die der Gerste aus sog. Langzellen (Fig. 61 l) und Kurzzellen (Fig. 61 z u. k) zusammen; diese Zellen sind in Längsreihen

(parallel mit der Hauptachse der Frucht) so angeordnet, daß je eine Langzelle mit je einer Kurzzelle (k) oder zwei Kurzzellen (z) abwechselt. Die Langzellen sind ihrer Hauptgestalt nach lang-rechteckig, die Kurzzellen haben dreierlei Gestalt. Die mit k bezeichneten sind die bei den Gerstenspelzen „Kieselzellen" genannten Zellen; sie haben ein rundliches Lumen und tragen bisweilen ein sehr kurzes, stumpfkegelförmiges Haar (h). Die mit z bezeichneten sind die bei der Gerstenspelze „Zwillingszellen" genannten Zellen; sie kommen fast regelmäßig paarweise vor und bestehen aus 2 Zellen, von denen die eine ein etwa halbmondförmiges Lumen besitzt, während das der Zwillingszelle, die eng an die halbmondförmige angeschmiegt ist, etwa flach segmentförmig ist; sie machen den Eindruck verkümmerter Spaltöffnungen, die übrigens auch in normaler Ausbildung vorhanden sind.

Die Wände aller dieser 4 Zellformen sind stark (am meisten beim Spelt, weniger beim Emmer und Einkorn) verdickt und zeigen, von der Fläche gesehen, alle — ausgenommen allein die Wand zwischen den Zwillingszellen — ein buchtig hin- und hergebogenes, Darmwindungen ähnliches (flüchtig betrachtet: zickzackartiges) Aussehen. In Kalilauge quellen sämtliche Zellen der Vorspelze stark auf, ganz besonders aber die Gekrösezellen. Dabei wird bei ihnen — und auch bei den getüpfelten Faserzellen — die Mittellamelle zwischen den Nachbarzellen aufgelöst, und es bedarf dann nicht einmal des Kochens, sondern es genügt ein geringes Quetschen, um die genannten Zellen aus ihrem Verbande zu isolieren; dann liegen in einem solchen zerquetschten Präparat die Epidermiszellen der Außenseite einzeln da und zeigen ringsherum hervorspringende dicke Zapfen, die mit entsprechenden Buchten abwechseln; die Zapfen der einen Zelle lösen sich von den Buchten der Nachbarzelle und umgekehrt; sie sind aber dann so stark aufgequollen, daß von den Gekrösewindungen fast nichts mehr zu sehen ist. Mit Phlorogluzin und Salzsäure färben sich sämtliche Zellen, wenigstens aus den mittleren Partien der Spelzen, braunrot.

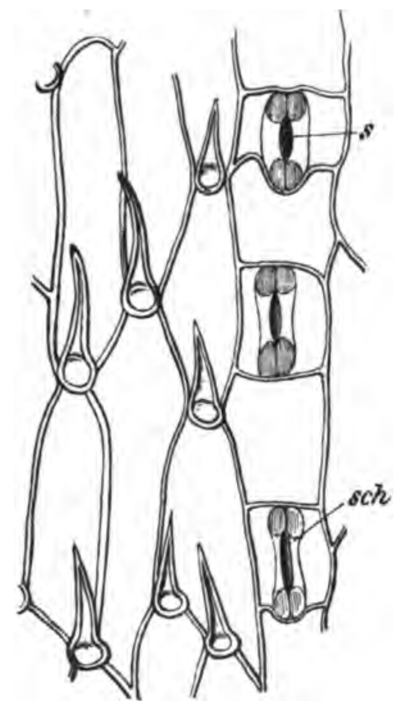


Fig. 62. Dinkel. Epidermis der Innenseite der Deckspelze, von der Fläche gesehen. sch Schließzellen, s Spaltöffnungen. (Vergr. 220.) Nach Hauptfleisch.

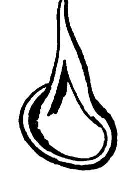


Fig. 63. Einkorn. Haar von der Innenepidermis der Deckspelze. (Vergr. 220.) Nach Hauptfleisch.

e) Epidermis der Innenseite der Deckspelze des Dinkels (Fig. 62). Diese unterscheidet sich wesentlich dadurch von der Innenepidermis der Vorspelze, daß hier fast stets zweierlei Zellen ziemlich regelmäßig miteinander abwechseln, nämlich kleine kreisrunde, die alle ein kurzes, spitzes, schlankkegelförmiges oder schwach S-förmig gekrümmtes Haar tragen, mit größeren rhombenförmigen Zellen, deren Längsdurchmesser ungefähr 3—4-mal so lang ist, als ihr größter Querdurchmesser.

f) Schwammparenchym der Deckspelze des Dinkels (Fig. 64, S. 304). Die Zellen des Schwammparenchyms sind im großen und ganzen in Reihen geordnet, stoßen unter

Bildung mehrfacher Interzellularräume aneinander und sind mit eigenartigen Membranfalten ausgezeichnet.

g) Faserzellen der Deckspelze des Dinkels (Fig. 65). Sie haben das Aussehen von Holzfasern, große Ähnlichkeit mit den Faserzellen der Vorspelze, nur ist ihre Wand meist dicker als dort, auch sind die Tüpfel recht tief und in außerordentlicher Menge vorhanden.

Nackt- und Spelzweizen-Mahlerzeugnisse lassen sich von denen des Roggens durch die starke eckige Tüpfelung der Längszellen unterscheiden, Nacktweizen und Spelzweizen durch das Fehlen oder Vorhandensein der Spelzen und Klappenteile.

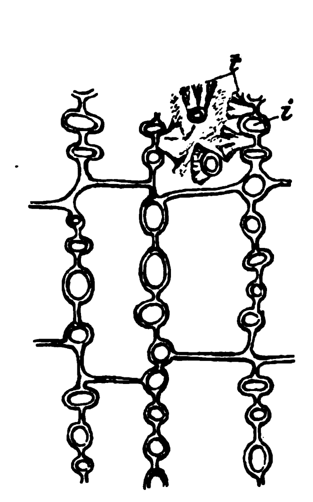


Fig. 64. Dinkel. Schwammparenchym der Deckspelze in der Flächenansicht. i Interzellularräume, t Membranausstülpungen. (Vergr. 220.) Nach Hauptfleisch.

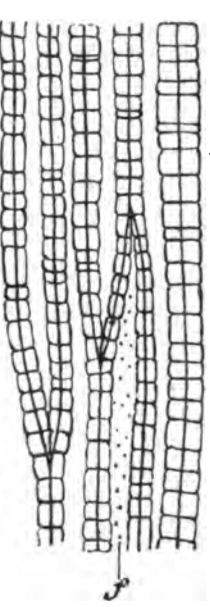


Fig. 65. Dinkel. Faserzellen der Deckspelze im Längsschnitt; stark verdickt und mit zahlreichen Tüpfeln im Profil. f Tüpfel von der Fläche gesehen. (Vergr. 220.) Nach Hauptfleisch.

Grobe Tüpfel in den Querzellen zeigen nebst den Roggenhaar- und Weizenhaar-ähnlichen Haaren das Vorhandensein von Dinkel, zart gebaute, wenig und flach getüpfelte Querzellen in Begleitung von Weizenhaar-ähnlichen Haaren das Einkorn, ebensolche Zellen neben Roggenhaar-ähnlichen Haaren den Emmer an.

Gerste.

Von den drei Sorten Gerste, der 6-, 4- und 2-zeiligen Gerste wird vorwiegend nur letztere in Deutschland und den Nachbarländern angebaut, und zwar die 2-zeilige Gerste, die beim Dreschen nicht aus den Spelzen fällt; nur solche ist zur Bierbrauerei geeignet, nicht die aus den Spelzen fallende Varietät (Hordeum nudum) der 2-zeiligen Gerste. Aus dem Grunde hat man es im Handel nur mit der bespelzten Gerste zu tun, deren Fruchtschale wie bei dem Spelzweizen mit der darüberliegenden Deck- und Vorspelze innig verwachsen ist; deshalb auch haben die bei der Verarbeitung der Gerste gewonnenen Abfälle eine andere Zusammensetzung — sie sind wesentlich rohfaserreicher — als bei Roggen und Weizen.

Am umfangreichsten wird die Gerste zur **Malzbereitung** einerseits für Zwecke der Bier-, andererseits für Zwecke der Spiritus- oder Hefe-Gewinnung (Brennerei) verwendet. Die bei der Bierbrauerei und Brennerei gewonnenen Abfälle sind aber in einem Punkte wesentlich verschieden. In der **Bierbrauerei** kann nur gekeimte und durch Darren usw. entkeimte Gerste (Malz) verwendet werden; man gewinnt daher dort, wo nur Gerstenmalz zur Bierbereitung verwendet werden darf, als Abfälle die **Malzkeime** und die **keimfreien Treber** (**Biertreber**), die frisch wie getrocknet als Futtermittel Verwendung finden. Aber auch wenn noch sonstiges Getreide (wie Mais, Reis u. a.) Verwendung findet, muß dieses durch Schälen entkeimt werden, so daß die bei der Bierbereitung gewonnenen Treber allgemein **keimfrei** sind. In der **Brennerei** dagegen, bezw. auch bei der **Hefengewinnung** verwendet man keimhaltiges Grün- oder Luftmalz und andere Getreidearten (Roggen, Dari usw.) im natürlichen, nicht entkeimten Zustande; die **Brennereitreber** (frisch oder getrocknet) sind daher zum Unterschiede von den Biertrebern stets **keimhaltig**. Im übrigen werden die Brennereitreber wie bei der Bierbrauerei gewonnen, indem man das verzuckerte Maischgut abseiht, d. h. von den Schalen der Rohstoffe befreit und dann der Gärung unterwirft. Durch Destillation des gebildeten Alkohols, durch das sog. Abbrennen wird als weiterer Abfall die **Schlempe** (Destillationsrückstand) erhalten, die ebenfalls im frischen wie getrockneten Zustande ein geschätztes Futtermittel ist.

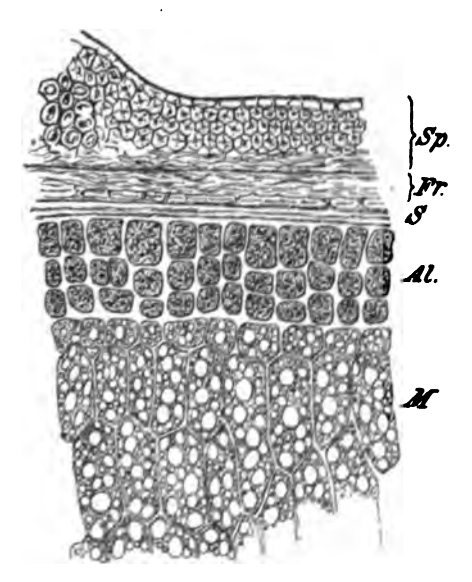


Fig. 66. Querschnitt durch ein Gerstenkorn. Sp Spelze mit Gefäßbündel, Fr Fruchtschale, S Samenschale, Al Aleuron, M Mehlkörper. Nach C. Böhmer.

Aus der Gerste werden ferner sehr verschiedene **Mahlerzeugnisse** hergestellt, nämlich **Grütze**, **Graupen**, **Gries**, **Perl-** (oder **Roll-**) **Gerste**, ferner feinstes **Gerstenmehl** (**Gerstenschleimmehl**). Unter **Gersten-Grütze** versteht man die geschälten oder gespitzten und gebrochenen Mehlkerne, unter **Gersten-Graupen** die geschälten, gerundeten und polierten Mehlkerne, unter **Perl- (Roll-) Gerste** geschälte Gerste, die zunächst in Gräupchen zerschnitten und dann erst gerollt wird; durch weitere Zerkleinerung und Reinigung erhält man das **Gerstenschleimmehl**. Die hierbei gewonnenen Abfälle bestehen aus den Spelzen bezw. der sog. **Gerstenkleie** oder **Gerstenabputz** (mit Grannen), die beide reich an Rohfaser und Asche (Kieselsäure aus den Spelzen) sind, ferner aus dem **Gerstenfuttermehl** von sehr schwankendem Gehalt an Gerstenschalen (6.0—23.0 % Rohfaser und 2.8—9.5 % Asche).

An **Verunreinigungen** kommen in den Mahlabfällen der Gerste häufig vor **Wicken** und sonstige, unter Roggen- und Weizen-Abfällen bereits genannte Unkrautsamen, ferner Staubbrand (Ustilago Carbo) und Mutterkorn, weil Gerste nächst dem Roggenkorn am häufigsten von Mutterkorn befallen wird. Beregnete oder

schlecht eingeerntete Gerste ist häufig stark verschimmelt. Schlecht aussehende, beregnete oder havarierte Gerste wird auch wohl geschwefelt.

Für die mikroskopische Unterscheidung der Gerste und deren Mahlerzeugnisse von anderen Getreidearten kommen nur die Gewebselemente der Spelzen in Betracht, welche entweder mit der Fruchtschale fest verwachsen sind oder, wie bei der Braugerste, die Frucht doch so fest einschließen (Fig. 66, S. 305), daß sie erst nach mehrstündigem Einweichen sich von der Frucht trennen lassen. Man unterscheidet bei den Spelzen zunächst die kräftigst entwickelte Rücken- oder äußere Deckspelze und die Bauch- oder innere Vorspelze und in diesen von außen nach innen 4 Zellreihen, nämlich äußere Epidermis, Faserschicht, Schwammparenchym und innere Epidermis, von denen die äußere Epidermis und das Schwammparenchym am meisten unterschiedliche Merkmale von anderen ähnlichen Getreidearten, wie z. B. dem Hafer, darbieten. Bruchstücke der Gerstenspelzen findet man aber selbst bei sorgfältigster Reinigung des Mahlgutes in allen Mahlerzeugnissen.

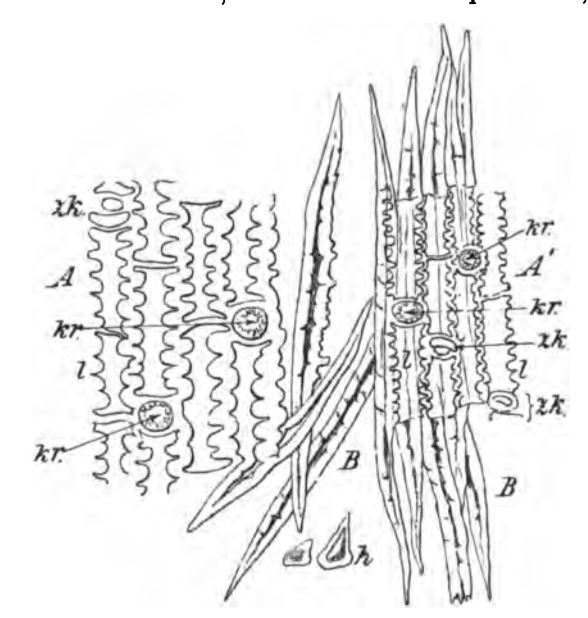


Fig. 67. Gerste. Zellen der äußeren Epidermis. A Zellen der äußeren Epidermis aus der Mitte, A' vom Rande der Spelze, l Langzellen, kr einfache, kreisrunde Zellen, h Haare von denselben, zk Zwillingskurzzellen, von denen eine halbmondförmig, B Faserzellen. Nach C. Böhmer.

A. Emmerling[1]) bringt zur Bloßlegung der Schichten ein aufgefundenes und mit einem Tropfen Wasser aufgeweichtes Bruchstück der Spelzen so auf den Objektträger, daß die Epidermis das Glas berührt, hält es mit der Nadel fest, schabt mit dem Rasiermesser das Gewebe von der Innenseite der Spelze ab und erhält so das Parenchym neben einigen derbwandigen Fasern. C. Böhmer[2]) schließt erst mit 5 %-iger Salzsäure, dann mit 1 %-iger Kalilauge auf, wäscht mit Wasser aus und bringt den Rückstand in Glyzerin oder konzentrierte Chloralhydratlösung (vergl. auch S. 286).

1. Zellen der äußeren Epidermis (Fig. 67). Die Zellen der äußeren Epidermis der Gerstenspelzen zerfallen in Lang- und Kurzzellen, von denen erstere am zahlreichsten vorkommen, in der Mitte der Spelzen sehr dickwandig sind und nach den Rändern dünner und schwächer werden [längste Zellen 80—100 μ (vereinzelt bis 150 μ), Breite 15—20 μ; kürzeste Zellen kaum 40 μ lang]. Zwischen den verdickten, kaum wellig gebogenen Schmalseiten, also zwischen den Querwänden der Langzellen liegen die Kurzzellen (nämlich die einfachen, nahezu kreisrunden, nach innen gekerbten, stark verkieselten, in der Nähe der Grannen mit kurz zu-

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1898, 50, 1.

[2]) C. Böhmer, Die Kraftfuttermittel, Berlin 1903, 227.

gespitzten Haaren besetzten Kurzzellen und die paarigen, glattwandigen, zum Teil halbmondförmigen Kurzzellen (vergl. Fig. 67).

Mit der Oberhaut verbunden sind weiter die meist in 2- bis 3-facher Lage ineinander verkeilten, sehr lang gestreckten Faserzellen (Hypoderma), worin die makroskopisch als Rippen bemerkbaren Gefäßbündelstränge liegen. Die Zellen sind 200—300 μ und mehr lang, in der Längsachse des Kornes gestreckt, bis auf ein schmales, spaltenförmiges Lumen verdickt und spaltenförmig getüpfelt. Diese Zellen — nicht ganz zutreffend auch Sklereïden oder Steinzellen genannt — besitzen bei allen Spelzfrüchten nahezu gleiche Form (vergl. S. 302 und S. 310, 313, 316). Dagegen bietet:

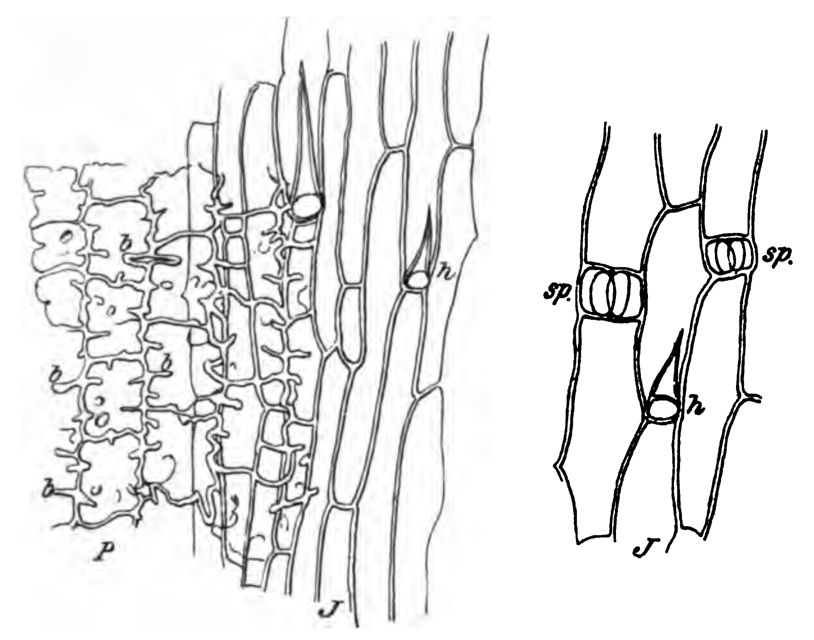


Fig. 68. Gerstenspelze. Schwammparenchym. Parenchym P und innere Epidermis J, diese von verschiedenen Stellen der Spelze, b brillenförmige Faltungen, h zwiebelförmige Haare, sp Spaltöffnungen. Nach C. Böhmer.

2. das Schwammparenchym (Fig. 68) ein sehr gutes Unterscheidungsmerkmal, besonders zwischen Gersten- und Haferspelzen. Es besteht bei der Gerste aus reihenweise übereinander liegenden, im Umriß verschlungenen, 4-seitigen, dünnwandigen, in der Flächenansicht gleichsam leiterartigen Zellen. Die bis ins Innere der parallel verlaufenden Zellen reichenden Faltungen erweitern sich oft zu großen, meist rundlichen Interzellularräumen und bilden, wenn sie sich gegenüberliegen, brillenartige Figuren. Durch diese oder neben der Schicht sieht man dünnwandige, verschieden lang gestreckte Langzellen der inneren Epidermis, die mit Spaltöffnungen und vielen, etwa 50 μ langen Haaren versehen sind, hervortreten.

3. Zellen der Fruchtsamenhaut (Fig. 69). Die mit der inneren Epidermis der Spelzen — ausgenommen in der Scheitelgegend des Kornes — verwachsene Fruchtsamenhaut verhält sich den entsprechenden Schichten des Roggens und Weizens ganz gleich und besteht aus 4 Zellschichten, nämlich der Fruchtoberhaut mit Lang-

zellen (100—200 μ lang; an den Längswänden getüpfelt, in den Querwänden glatt), den Quer- und Schlauchzellen und einer quellungsfähigen, sehr zarten, farblosen Samenhaut. In der Scheitelgegend des Kornes werden die Zellen der Fruchtober-

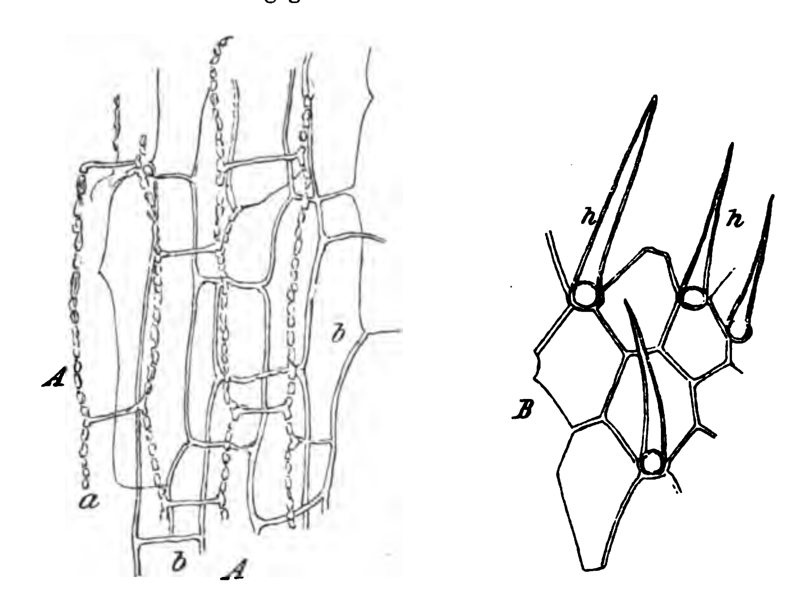


Fig. 69. Gerste. Zellen der Fruchtsamenhaut. Fruchtoberhaut A von der Mitte, B vom Scheitel der Gerstenfrucht, a obere getüpfelte, b darunter liegende glatte Zellen, h Haarformen. Nach C. Böhmer.

haut kurz, unregelmäßig polygonal sowie glattwandig und treten zwischen ihnen Spaltöffnungen sowie 30—180 μ (meist 100—150 μ) lange, weitlumige Haare auf, auf denen man häufig zahlreiche Pollenkörner und Pilzsporen bemerkt.

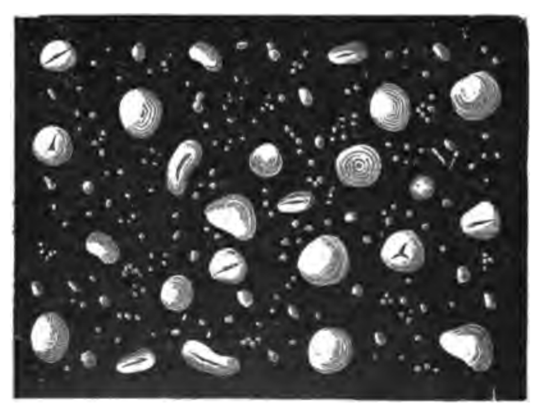


Fig. 70. Gersten-Stärke nach J. Möller. (Vergr. 300.)

Die Stärkekörner der Gerste (Fig. 70) bieten keine Unterscheidungsmerkmale zwischen denen des Roggens und Weizens.

Hafer, Avena sativa *L.*

Die Verwendung des Hafers als Backmehl ist wie die der Gerste von ganz geringer Bedeutung, obgleich auch wohl Mischungen desselben mit Roggenmehl hier und da vorgekommen sein sollen. Häufig dagegen dient der entschälte und gröblich zerkleinerte Hafer zur Herstellung von Hafergrütze und Hafergries, sowie das Hafermehl zur Herstellung von Kindernahrungsmitteln usw. Zu dem Zweck wird der Hafer[1]) zuerst von Staub, Schmutz, Unkrautsamen gereinigt, sortiert und dann entweder mit siedendem Wasser oder mit Wasserdampf so lange behandelt, bis sich die Deckspelzen leicht ablösen lassen. Der entspelzte Hafer wird entweder direkt gedarrt bezw. geröstet (amerikanisches Verfahren) oder erst, in Wasser bezw. in Dampf gekocht und dann geröstet (deutsches Verfahren). Der geröstete Hafer wird weiter entschält, d. h. von den Hülsen und der Kernspitze des Kornes befreit und dann erst auf Mehl oder Grütze verarbeitet. Die hierbei sich ergebenden Abfälle bestehen aus den Haferspelzen, die gemahlen fälschlich als Haferkleie bezeichnet werden, aber so gut wie keinen Futterwert besitzen; der eigentlichen

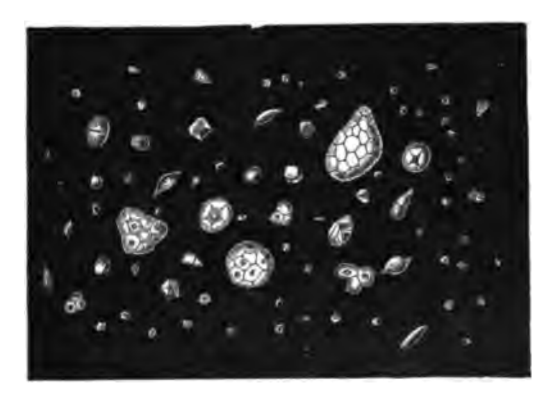


Fig. 71. Hafer-Stärke nach J. Möller. (Vergr. 300.)

Haferkleie, bestehend aus der äußeren Samenhülse des entschälten Kornes und den darunter liegenden Schichten; dem Haferfuttermehl, bestehend aus den beim Schälen, Putzen, Bürsten, Mahlen und Hafergrützeschneiden abfallenden Kernspitzen, Mehlteilchen, Fruchthaaren und wenig Spelzen; aus denselben Bestandteilen besteht der Abfall unter der Bezeichnung Hafergrützenabfall, Haferrot- und Haferweißmehl; dem Haferschlamm, im wesentlichen die Fruchthaare des Hafers enthaltend. Diese Haferabfälle unterscheiden sich chemisch wesentlich durch ihren Protein-, Fett- und Rohfasergehalt. So enthalten die Haferhülsen (Deckspelzen) 1,2—3,0 % Protein, 0,4—1,3 % Fett und 22,5—39,0 % Rohfaser; Haferkleie (Haferschlamm und Haferrotmehl) 6,3—10,8 % Protein, 2,3—4,1 % Fett und 19,3—25,8 % Rohfaser; das Haferfuttermehl 9,2—15,2 % Protein, 3,5—7,2 % Fett und 1,9—16,0 % Rohfaser.

Als Verunreinigungen können im Hafer die schon oben S. 297 genannten Unkrautsamen, ferner die Sporen des Flugbrandes (Ustilago carbo) vorkommen; zuweilen ist der Hafer auch verschimmelt oder geschwefelt.

Für die mikroskopische Untersuchung der Hafermahlerzeugnisse kommen zur Unterscheidung von anderen Getreidearten in Betracht:

---

[1]) Vergl. E. Haselhoff und F. Mach, Landw. Versuchs-Stationen 1904, 60, 161.

1. Die Stärkekörner (Fig. 71, S. 309). Sie sind häufig zusammengesetzt, treten aber in dieser Form sehr hinter der Zahl der kleinen polygonalen Körner zurück, welche die Grundsubstanz bilden, in denen die großen ovalen und rundlichen Stärkekörner eingebettet liegen. Kennzeichnend ist die spindelförmige, viertelmondförmige, spitz-elliptische Gestalt eines Teiles der Stärkekörner. Die großen kugeligen oder elliptischen Stärkekörner haben 15—50 μ, die einfachen Körner 1,5—12,0 μ (durchweg 7 μ) im Durchmesser. Sämtliche Stärkekörner sind ohne Schichtung und Kerne.

Von wesentlicherer Bedeutung zur Erkennung der Hafermahlerzeugnisse aber sind:

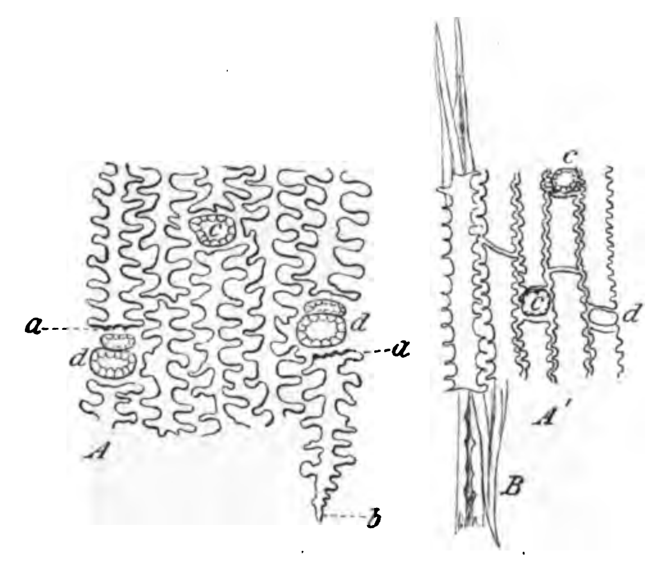


Fig. 72. Hafer. Zellen der Oberhaut der Deckspelze. A Zellen aus der Mitte, A' vom Rande der Spelze, letztere mit einigen darunter liegenden Faserzellen B, a Verdickungen der Querwände, b spitz auslaufende Zelle, c einfache, d Zwillingskurzzellen. Flächenansicht nach C. Böhmer.

2. Die Oberhautzellen der Deckspelze (Fig. 72). Sie sind in der Mitte der Spelze dickwandig — in der Vorspelze dünnwandig, ohne zackige Struktur —, sehr ungleich verdickt und eigenartig buchtig gezähnt; in der Nähe der Randnervatur finden sich auch zahlreiche Spaltöffnungszellen. Bei den Haferdeckspelzen treten zum Underschiede von den Spelzen der Gerste und anderer Getreidearten knotenartige Verbiegungen der Querwände auf. Zwischen den buchtigen und den zartwelligen Langzellen liegen viele Kurz- oder Kieselzellen sowie Zwillingskurzzellen, aus denen häufig sehr dickwandige, spitze, an die Oberfläche angedrückte Haare von 40—180 μ Länge hervorwachsen. Unter der Oberhaut liegen in mehrreihiger Schicht die Faserzellen.

3. Das zusammengedrückte, dünnwandige Schwamm-(Stern-)parenchym (Fig. 73). Es folgt auf die Faserzellen und unterscheidet sich als besonders kennzeichnend von dem Spelzenparenchym der Gerste (Fig. 68, S. 307) durch die tieferen, halbkreisförmigen, faltigen Einbuchtungen, zwischen denen große, runde, brillenförmig angeordnete Interzellularräume liegen und infolge derer in dem Sternparenchym blasenartige Hohlräume entstehen, während die schmalen, tiefen

Faltungen bei dem Gerstenspelzenparenchym in der Längsrichtung benachbarter Zellen leiterartige (nach A. Emmerling dachziegelförmige) Figuren erzeugen.

4. Die Fruchtsamenoberhaut (Fig. 74). Diese ist durch dünnwandige, langgestreckte, fein getüpfelte Tafelzellen ausgezeichnet, die oft gruppenweise nach regellos verteilten Zentren zusammenlaufen, in denen ein oder mehrere kürzere und bis 1,5 mm lange Haare entspringen. Diese sind schlank, im Vergleich zum

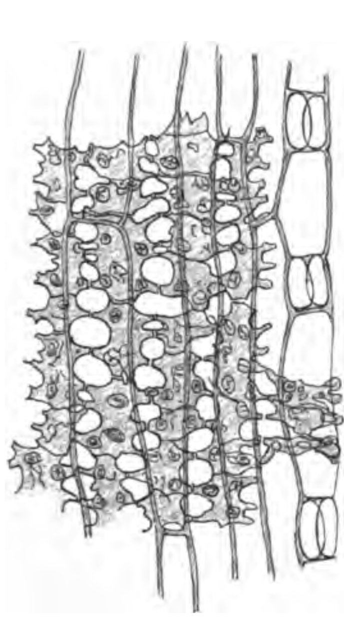


Fig. 73. Hafer. Sternparenchym der Spelze mit brillenförmig angeordneten Interzellularräumen, darunter die Innenepidermis mit Spaltöffnungen am Rande. Flächenansicht nach C. Böhmer.

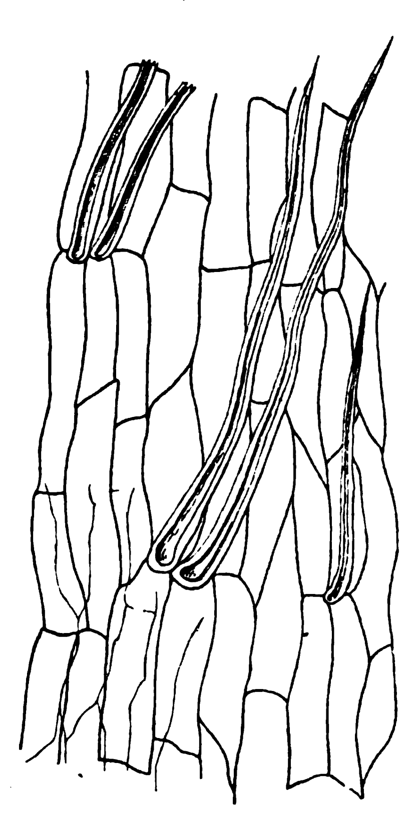


Fig. 74. Hafer. Fruchtoberhaut mit langen Haaren. Flächenansicht nach C. Böhmer.

Lumen dickwandig (Wanddicke 4,5 μ, Lumenweite in der Mitte der Haare 3,0—4,8 μ) und laufen ganz allmählich in eine feine Spitze aus.

Reis, Oryza sativa *L.*

Das Reiskorn unterliegt behufs Verarbeitung zu menschlichen Ernährungszwecken vorwiegend einem Schälvorgang und ist hierzu wegen des Fehlens der Längsfurche besonders geeignet. Eine weitere Zerkleinerung bis zu feinstem Mehl findet nur in beschränktem Umfange statt. Der eingeführte Reis wird zunächst in der Staubtrommel von fremden Beimengungen (Staub, Steine, Stroh) und Unkrautsamen, in dem Spitzgang oder Grannenbrecher von Grannen, weiter auch von Bruchkörnern (Bruchreis) befreit, darauf in einem System von Maschinen (Sortier-, Schäl- und Poliermaschinen) einer stufenweisen Schälung unterworfen. Bei diesem Schäl-

vorgang fallen der Reihe nach ab: Grannen, Gemisch von Spelzen mit wenig Keimen, weiter Gemische von Spelzen, Keimen und Silberhaut (Fruchtschale) und zuletzt vorwiegend Silberhaut mit Mehlendosperm sowie Teilen des abgeriebenen Putzmittels (Weizenschalen, Spelzen usw.) als weißes Reismehl. Es gibt daher eine Reihe Reisabfallmehle mit einem größeren oder geringeren Gehalt an Spelzen; einen nur aus der Silberhaut bestehenden Abfall, der der Roggen- und Weizenkleie entsprechen würde, gibt es nicht. Reisspelzen, welche, für sich vermahlen, vielfach zur Verfälschung anderer Futtermittel dienen, haben gar keinen Futterwert, sondern beeinträchtigen sogar durch ihren Reiz auf die Darmwandung, der eine schnellere Darmentleerung bewirkt, die Verdaulichkeit des sonstigen Futters. Da die Silberhaut (Keim- und Aleuronschicht) gegenüber dem Mehlkern usw. reich an Fett und auch reicher an Protein ist, so enthalten die Reisfuttermehle um so mehr Protein und Fett, je mehr Silberhaut und Keime sie einschließen. Aus diesem Grunde sind gerade die weißen und reineren Reismehle, die kaum Spelzen, aber mehr oder weniger Teile von dem Mehlkern enthalten, den letzteren gegenüber verhältnismäßig arm an Protein und Fett.

Bei der Verarbeitung des Reises auf Stärke, wozu man meistens den Bruchreis verwendet und wobei der Reis in verdünnter Natronlauge eingequollen wird, erhält man die sog. Reisschlempe, die aus den Hülsen, Zellstoff, stickstoffhaltigen Stoffen und erheblichen Mengen Stärke besteht; diese wird sowohl frisch (mit etwa 95—96 % Wasser), als auch im gepreßten Zustande als sog. Preßfutter (mit 60—70 % Wasser) oder getrocknet (mit 10—14 % Wasser) zur Fütterung verwendet, neigt im frischen und gepreßten Zustande aber sehr zur Säuerung. Bei der Reisstärke-Herstellung erhält man auch das Reisprotein (unrichtigerweise auch Reiskleber genannt), welches indes menschlichen Ernährungszwecken zugänglich gemacht wird. Bei der Darstellung von Reisbier erhält man die Reistreber, die wie die Malztreber (S. 305) gewonnen werden und zusammengesetzt sind.

Als Verunreinigungen der Reismehle kommt in erster Linie die Beimengung von gemahlenen Reisspelzen[1]) in Betracht, ferner die häufige Verschimmelung, besonders bei Reismehlen aus überseeischen Reisschälereien; diese Mehle haben dann vielfach einen dumpfigen, ranzigen Geruch und sind mit Käfern und Larven des Klopfkäfers (Anobium paniceum) sowie Schimmelpilzen durchsetzt. Auch Sand, Erde und Kehricht (Mauerputz) finden sich nicht selten in den Reismehlen. Das Vorhandensein von etwas Weizenkleie im Reismehl kann nicht ohne weiteres als Verfälschung angesehen werden, weil Weizenkleie, wie schon gesagt ist, zum Polieren des Kochreises verwendet wird.

Der anatomische Bau des Reiskornes gleicht dem anderer bespelzten Getreidekörner, besonders dem der Gerste, jedoch bieten die einzelnen Zelllagen eigenartige Unterschiede von denen der letzteren. Auch die Spelze des Reises zerfällt in eine verkieselte äußere Oberhaut, eine Faserschicht, ein von Gefäßbündeln durchsetztes Schwammparenchym und eine innere Oberhaut. Von diesen Zelllagen sind in der Flächenansicht kennzeichnend für den Reis:

1. Die Oberhautzellen (Fig. 75). Diese sind kurz, höckerig, mit langen, spitzfingerartigen Ausbuchtungen der Längswände versehen, die fest ineinander greifen.

[1]) Da Reisspelzen im Mittel 35 % Rohfaser und 13 % Asche (kieselsäurereich), weiße Reismehle nur bis 5 % Rohfaser und 5 % Asche enthalten, so sind die Reisfuttermehle um so mehr mit Reisspelzen vermischt, je mehr Rohfaser und Asche sie aufweisen. Die Reismehle mit mittlerem Gehalt an Spelzen enthalten, bei 18—30 % Protein + Fett, 7—12 % Rohfaser und 6—9 % Asche.

Gegenüber der Gerste- und Haferspelze fehlen die kleinen runden Doppelzellen, nur die einfachen Rundzellen sind vorhanden, die aber erst durch Behandeln des Mehles oder der Spelzen mit Alkalilauge hervortreten. Hierdurch zerfallen dann die Ober-

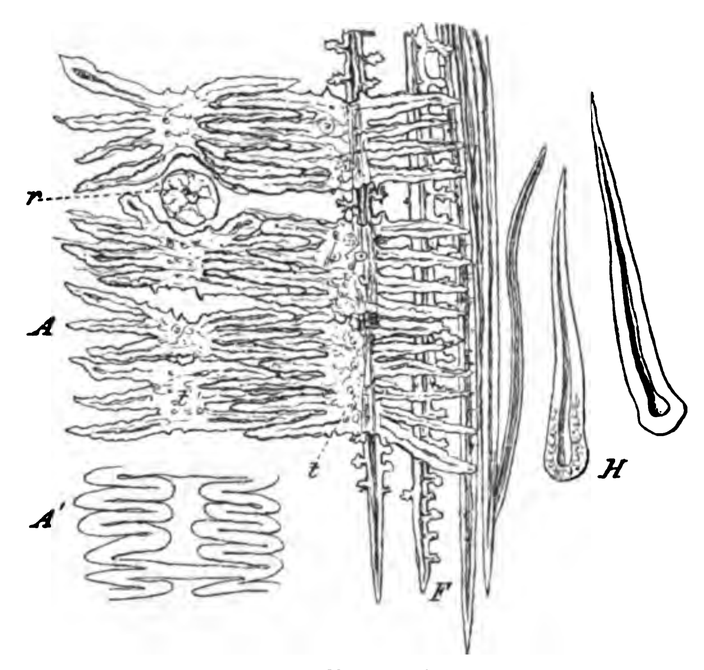


Fig. 75. Reis. Oberhautzellen der Spelze. A Oberhautzellen mit Lauge, A' mit Wasser behandelt, kenntlich an den tiefen Faltungen, t Tüpfel und Höcker daran, r Rundzelle, woran Haare H sitzen, F Zellen des darunterliegenden Fasergewebes. Nach C. Böhmer.

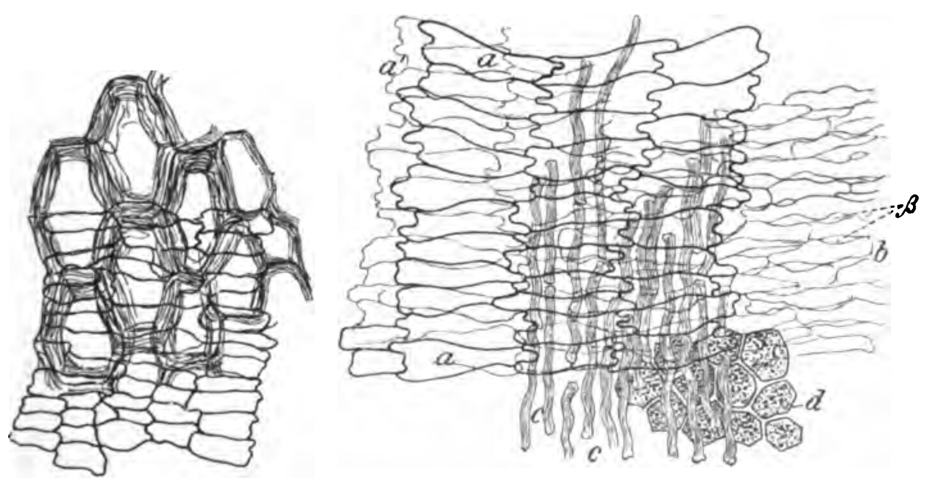


Fig. 76. Reis. Großpolyedrisches Parenchym der Spelzen, unten von Zellen der Silberhaut bedeckt. Nach C. Böhmer.

Fig. 77. Reis. Silberhäutchen mit Aleuronzellen. a eingedrückte sogenannte Langzellen mit darunterliegenden Schichten a', b Querzellen mit Interzellularen β, c Schlauchzellen, d Aleuronzellen. Nach C. Böhmer.

hautzellen und die kurzen, durch dickwandige Rundzellen getrennten Oberhautzellen zeigen sich als zackige, mit langen knorrigen Fortsätzen ineinander greifende Gebilde über den Faserzellen.

2. Großpolyedrisches Parenchym (Fig. 76, S. 313). Auf die Faserschicht folgen die großpolyedrischen Parenchymzellen, die bandartig gestreifte Zellwände haben und in welche man, wie in deckellose Kästchen, hineinsehen kann. Sie sind zart, verquellen mit verdünnter Kalilauge und werden durch heiße Kalilauge zerstört.

3. Silberhäutchen (Fig. 77, S. 313). Das Silberhäutchen, die zarte, glänzende Fruchthaut umschließt das geschälte Reiskorn und lagert mit den Schlauchzellen unmittelbar auf der Aleuronschicht; eine Samenhaut fehlt beim Reis. Die Zellschichten der Silberhaut bestehen aus den zusammengedrückten Langzellen, den fast inhaltlosen, oft durch weite Interzellularräume voneinander getrennten Querzellen und den faden- oder streifenartig in weiten Zwischenräumen nebeneinander liegenden Schlauchzellen (3—5 μ breit und bis 100 μ lang). Die Zellen der einreihig das Korn umgebenden Aleuronschicht sind 5- bis 6-seitig. Auch die Silberhaut wird, wie das großpolyedrische Parenchym, leicht durch Kalilauge zerstört. Man färbt es, um die einzelnen Teile erkennbar zu machen, zweckmäßig mit Chlorzinkjod.



Fig. 78. Reis-Stärke nach J. Möller. (Vergr. 300.)

4. Die Stärkekörner (Fig. 78). Die Stärkekörner des Reises haben einige Ähnlichkeit mit denen des Hafers. Auch hier findet man zahlreiche isolierte, kleine, polygonale, mit Kernhöhle versehene Stärkekörner von 3—7 μ Durchmesser, neben welchen eiförmige Klumpen mit 2—100 einzelnen Körnchen angetroffen werden. Sie färben sich mit Jod häufig rot bis rotbraun, wie die der Klebhirse.

Mais, Zea Mais.

Der Mais wird vielfach wie der Hafer direkt bezw. nach dem Schroten zur Fütterung verwendet. Da der Keim wie das hornartige Endosperm beim Mais einen großen Teil des Kornes ausmachen und beide mit der Schale verwachsen sind, so läßt sich das Maiskorn durch den einfachen Mahlvorgang nicht so vollständig wie andere Getreidearten in feines Mehl, Gries usw. und Kleie zerlegen. Das Mehl behält infolge Beimengung der peripherischen Schichten leicht eine gelbliche Färbung; in die Abfälle (Kleie) gehen dagegen außer der Fruchtschale und dem Keim auch noch Teile des hornartigen, glasigen Endosperms über. Aus dem Grunde hat man versucht,

das Korn nur in wenige Teile zu zerreißen, mit Wasser zu benetzen und mit gespanntem Wasserdampf einer Temperatur von 105—110° auszusetzen, so daß sich Schale und Keim besser von dem Mehlkörper loslösen; letzterer, der teilweise verkleistert ist, wird dann zu Nudeln geformt und gemahlen.

Eine weitgehende Verarbeitung findet der Mais zur Stärke-Bereitung. Hierbei wird das Maiskorn entweder von der breiten nach der spitzen Seite zu gespalten, um dadurch den Keim abzutrennen und das entkeimte Korn durch Einweichen in verdünnter Natronlauge auf Stärke zu verarbeiten, oder man weicht das Korn etwa 60 Stunden mit 60° warmem Wasser ein, welches $^1/_4$—$^1/_8$ % Schweflige Säure enthält, quetscht das Korn, wobei Schale und Keim nicht mit zerkleinert werden; beim Aufschlämmen des Kornbreies sinkt die Stärke als am spezifisch schwersten nach unten, die Schalen sammeln sich oben an, darauf folgen die Keime; auf diese Weise können die Kornteile mechanisch voneinander getrennt werden. Man erhält so eine Reihe Abfälle, die zum großen Teil sehr als Futtermittel geschätzt sind, nämlich: die Maistreber oder Maiskleie (die beim Alkali-Verfahren abgesiebten Maishülsen), den Keim, der bis 45 % Öl enthält, hierauf verarbeitet wird und die Maiskeimkuchen (mit 26—28 % Protein und 7—10 % Fett) hinterläßt, Gluten-Feed (Gluten mit viel Schalen, 24—28 % Protein, 2—4 % Fett, 7—10 % Rohfaser) und Gluten-Meal (Gluten mit wenig Schalen, 34—39 % Protein, 2—4 % Fett, 2—4 % Rohfaser) und weiter das Gluten selbst. Man wäscht die Stärkemilch entweder mit Natronlauge enthaltendem oder nach dem Säure-Verfahren mit Schweflige Säure enthaltendem Wasser aus und fällt das Gluten mit Säure bezw. Alkali. Das Gluten wird entweder für sich verwendet oder aber dem Schalenabfall zugesetzt.

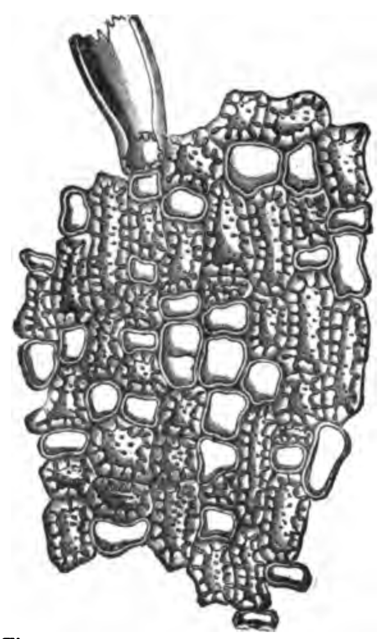


Fig. 79. Mais. Epidermis der oberen Hüllspelze in der Flächenansicht. (Vergr. 300.) Nach Winton.

Bei der Verwendung des Maises zur Bier- oder Branntwein-Bereitung werden ähnliche Abfälle wie bei der Verwendung anderer Getreidearten gewonnen; nur sind diese Abfälle, welche zum Teil oder ganz den protein- und ölreichen Keim bezw. die Aleuronschicht mit einschließen, verhältnismäßig protein- und fettreicher als die Abfälle von sonstigen Getreidearten.

Als Verunreinigungen des Maises und seiner Erzeugnisse kommen in Betracht der Mais- oder Beulenbrand (Ustilago Maydis), recht häufig Schimmel, besonders wenn die Körner längere Zeit in dem Kolben belassen werden; dem Vorkommen von Schimmel schreibt man in Italien und den Ländern an der unteren Donau das Auftreten der Pellagra beim Menschen, einer schleichenden Hautkrankheit, zu. Der Körnermais des Handels besteht aus unreifen, am Scheitel und am Keimling geschrumpften Körnern; in den Mahlerzeugnissen sind Steinnuß, in der Maisschlempe der Brennereien bis 12 % Calciumkarbonat — herrührend von einer Säure-Abstumpfung — beobachtet worden. Das Vorkommen von Hülsen und Schalen der Gerste in diesen und den Abfällen der Maisbierbrauereien rührt von der

gleichzeitigen Verwendung von Gerstenmalz her. Die **Maiskeimkuchen** sind nicht selten **ranzig**, sauer und zeigen dann häufig ein lockeres, bröckliges Gefüge.

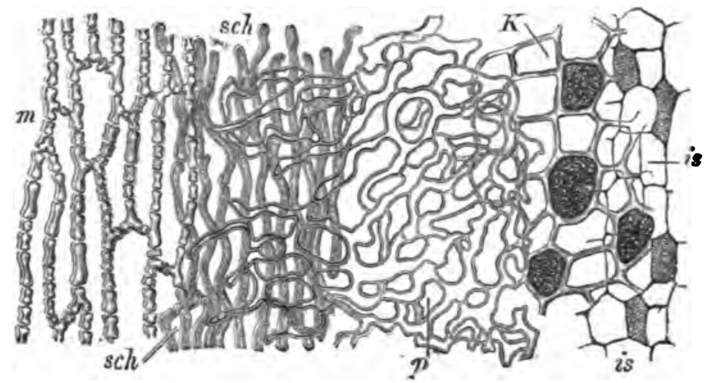
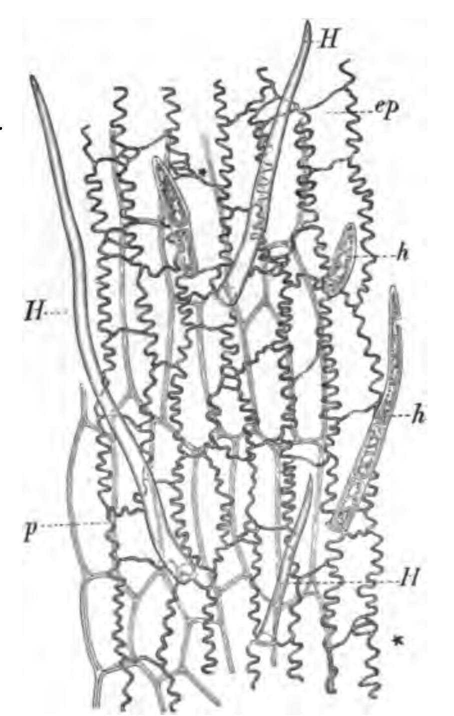


Fig. 80. Mais. Schichten der Schale in der Flächenansicht nach J. Möller. (Vergr. 160.) m Mittelschicht, p Schwammparenchym, sch Schlauchzellen, is Innenschicht (der hyalinen Schicht anderer Zerealien entsprechend), K Kleberschicht.



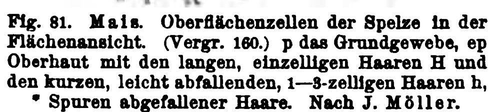

Fig. 81. Mais. Oberflächenzellen der Spelze in der Flächenansicht. (Vergr. 160.) p das Grundgewebe, ep Oberhaut mit den langen, einzelligen Haaren H und den kurzen, leicht abfallenden, 1—3-zelligen Haaren h, * Spuren abgefallener Haare. Nach J. Möller.



Fig. 82. Mais. Isolierte Elemente der Mittelschicht der Schale.

Für die **mikroskopische Untersuchung** des Maises und seiner Erzeugnisse ist zu merken, daß die Körner beim Entkernen der Kolben als nackte

Früchte gewonnen werden, denen nur an dem spitzen Grunde vereinzelte Reste der Spelzen anhaften. Diese werden beim Putzen der Körner so vollständig entfernt, daß sie nur in der Maiskleie bezw. den Maisschalen (Trebern) usw., nicht aber im Maismehl oder Gries vorkommen. In den Maiserzeugnissen jedoch, in denen sie auftreten, können sie als Unterscheidungselemente von anderen Getreidearten dienen. Als solche sind zu beachten:

1. Die Oberflächenzellen der Spelzen (Fig. 81, S. 316). Die Spelzen haben zum Unterschiede von anderen Getreidespelzen nur zwei Zelllagen, nämlich die Oberfläche mit ungleich wellig-buchtigen, geschlängelten Längsrändern und das darunter liegende Parenchym mit zartwandigen Tafelzellen. Auf der Oberfläche sitzen einzellige, dickwandige, bis 1000 μ lange Haare, bis zur Spitze mit offenem Lumen, ferner auch kurze, dünnwandige 1 bis 3-zellige Haare. Besonders kennzeichnend sind auch die Zellen der Epidermis der Hüllspelze (Fig. 79, S. 315).

2. Schichten der Maisschale (Fig. 80, S. 316). Die Maisschale, die sich schon durch bloßes Kochen als farbloses Häutchen abheben läßt, besteht aus der Oberhaut und vier vielgestaltigen Zellschichten, die reihenweise nebeneinander liegen. Die Oberhautzellen sind teils 4-, teils 5- bis 6-seitig, teils geradwandig, teils getüpfelt; sie sind mit der 6- bis 8-reihigen, zusammengepreßten Mittelschicht, deren Zellen denen der Oberhaut ähnlich sind, verwachsen. Die vielgestaltigen Zellen des Schwammparenchyms setzen sich aus buchtigen bis sternförmigen Elementen zusammen, denen häufig vereinzelte Schlauchzellen anhaften. Die Zellen der einreihigen Aleuronschicht erscheinen in der Flächenansicht gerundet, vielseitig, derbwandig, mit zwei nahezu parallelen Wänden.



Fig. 83. Mais-Stärke nach J. Möller. (Vergr. 300.)

3. Die Stärkekörner (Fig. 83). Sie sind rundlich-eckig, ungeschichtet, meist mit einem hellen Kern und einer zentralen, radial gestreiften Höhlung versehen; ihr Durchmesser beträgt 8—35 μ (im Durchschnitt 16—22 μ); die Stärkekörner aus dem hornigen Teil des Maiskornes haben scharfkantige, die aus der Peripherie des letzteren bezw. aus dem lockeren Nährgewebe haben meist rundlich-eckige Formen.

Das Gewebe des Keimes besteht aus zarten, dünnwandigen, palissadenförmigen Parenchymzellen.

Auf eine Arbeit von D. Ottolenghi[1]) über den Nachweis von Maismehl in Brot durch Behandeln des mit 0,3 %-iger Kalilauge hergestellten, eingetrockneten Auszuges mit Isoamylalkohol, der einen Proteinstoff des Maises löst, sei hier nur verwiesen.

Hirse.

Man unterscheidet vorwiegend zwei Sorten, die Rispen- und Kolbenhirse (Panicum miliaceum *L*, bezw. P. italicum *L*) und die Sorgho- oder Mohren- oder

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 189.

Durrahirse (Sorghum vulgare *Pers.*, S. saccharatum *Pers.*, S. tataricum usw.), welche letztere als Varietäten der Art Andropogon Sorghum *Brot.* aufgefaßt werden und von denen eine Art, der Dari oder das Guineakorn, bei uns eine ziemlich umfangreiche Verwendung zur Branntweinbereitung gefunden hat und dazu wegen seines höheren Stärke- und niedrigeren Protein- und Rohfasergehaltes (7—9 % Protein und 2,8—4,0 % Rohfaser) besser geeignet ist als die stärkeärmere und protein- und rohfaserreichere Rispen- oder Kolbenhirse (10—14 % Protein und 7—13 % Rohfaser).

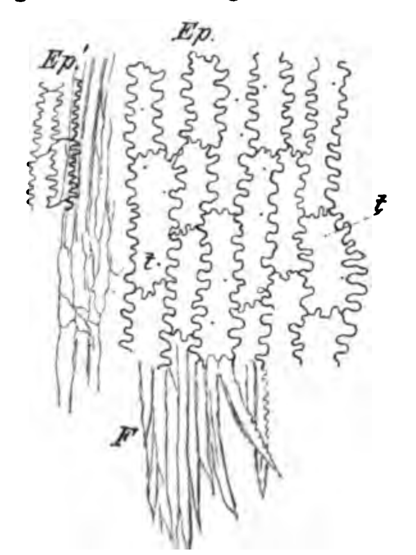


Fig. 84. Rispenhirse, Spelze. Ep Oberhaut, Ep' Zellen derselben neben einem Randnerv, t Tüpfel, F Faserzellen, P bandförmiges Parenchym. Nach C. Böhmer.

Bei uns wird vorwiegend nur die Rispenhirse auf Gries, Grütze oder Gräupchen, sehr selten auf Mehl verarbeitet. Zur Darstellung der Hirsegrütze dienen im allgemeinen dieselben Reinigungs- und Entschälungs- bezw. Mahl-Vorrichtungen wie bei den anderen Getreidearten; man erhält auch hier als Abfall den Boden- und Polierstaub, die Spelzen (Schalen) als sog. Hirsekleie, Futterhirse (kleine und beschädigte Körner), Hirsefuttermehl und Hirsekuchen. Die Hirseschalen (Kleie), die, wie andere Getreidespelzen, keinen Futterwert besitzen, dienen vielfach zur Verfälschung von wertvolleren Getreideabfällen oder auch von Gewürzen. Einen eigentlichen Futterwert besitzen nur die Teile des Hirsekornes, die zwischen den Spelzen und dem Mehlendosperm liegen, also aus Fruchtsamenschale, Aleuronzellen, Keimen und den beim Koppen, Polieren und

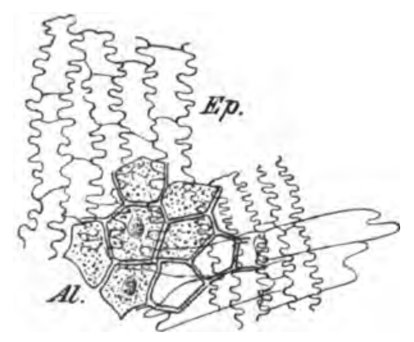


Fig. 85. Rispenhirse, Fruchtschale. Ep Oberhaut der Fruchtschale nebst einigen Zellen des unteren, dünnwandigen Gewebes. Al Aleuronzellen. Nach C. Böhmer.


Fig. 86. Stärke der Rispenhirse. Nach C. Böhmer.

Putzen entstehenden Trümmern des Nährgewebes bestehen. Selbstverständlich enthalten diese Abfälle auch noch wechselnde Mengen der Spelzen beigemengt. Beim Polieren und Putzen der Hirsekörner ballt sich ein Teil der kleinen ölreichen Keime zu Klumpen zusammen und liefert nach dem Abkratzen von den Polierflächen die Masse zu den Hirsekuchen; diese, wie auch das Hirsefuttermehl und der Polierstaub, enthalten 16—20 % Protein und ebensoviel Fett; sie gleichen daher in der Zusammen-

setzung den Abfällen bei der Reis-Verarbeitung oder übertreffen diese noch im Protein- und Fettgehalt. Wegen des hohen Protein- und Fettgehaltes werden die Hirseabfälle leicht ranzig und schimmelig; auch trifft man in ihnen vielfach den Ausputz, Milben und Sporen des Hirsebrandes (Ustilago destruens).

Für die mikroskopische Untersuchung behufs Unterscheidung von anderen Getreidearten sind auch hier vorwiegend Zellschichten der Spelzen in der Flächenansicht maßgebend.

1. Rispenhirse. Für die Unterscheidung der Mahl- bezw. Schälabgänge der Rispenhirse kommen vorwiegend in Betracht:

a) Die Oberhautzellen und das bandförmige Parenchym der Spelzen (Fig. 84, S. 318). Die Spelzen der die 2 mm lange Frucht umschließenden Rispenhirse sind bauchig gewölbt, meist strohgelb, lebhaft glänzend, spröde und lassen nach dem Kochen mit Kalilauge die Oberhautzellen erkennen, die zwar Ähnlichkeit mit denen des Reises und der Gerste haben, aber zarter und nicht spießförmig, wie beim Reis, sondern schwungvoll gebuchtet, außerdem viel länger als breit sind. Auch fehlen ihnen die rundlichen Kieselzellen und die Zwillingskurzzellen. Die Hypodermfaserzellen sind zwar einzeln mit spieß- und zahnförmigen Auswüchsen versehen, aber von zarterer Struktur als bei den anderen Getreidespelzen. An die Hypodermfaser schließt sich als dritte besonders kennzeichnende Schicht ein großzelliges, zusammengedrücktes Parenchym an, dessen bandartig dünne, feinnetzig getüpfelte Zellwände kettengliederartig verschlungen sind.

b) Die Fruchthaut (Fig. 85, S. 318). Die Fruchthaut umgibt nach Art der Silberhaut des Reises den Mehlkern als zartes, weißes, ablösbares Häutchen, dessen Oberhaut aus zartwandigen, tiefgebuchteten Längszellen mit ziemlich geraden Querwänden besteht. Das darunter liegende Parenchym ist verschiedenartig gestaltet, hat teils lange und kurze, teils gerad- und krummwandige Tafelzellen, unter denen die schlanken, lückenhaft verteilten Schlauchzellen liegen.

c) Die Stärkekörner (Fig. 86, S. 318) sind rundlich-polyedrisch und 5—15 μ groß.

2. Besenmohrhirse (Andropogon Sorghum var. techn. *Koern.*). Bei der Besenmohrhirse unterscheidet man wie bei anderen Hirsenarten nach A. L. Winton[1]) die Deckspelze, welche indes beim Dreschen abfliegt, die 4—6 mm langen Hüllspelzen, deren ganze Oberfläche mit weichen Haaren dicht besetzt ist, die aber beim Dreschen und Reinigen des Kornes fast ganz entfernt werden, die dünne Spelze innerhalb der unteren oder Hüllspelze als Überbleibsel einer verkümmerten Blüte, ebenfalls mit zahlreichen Haaren besetzt, und zuletzt die Vorspelze, ebenfalls häutig und behaart wie die dünne Spelze. Die kennzeichnenden Zellen der Besenmohrhirse sind:

1. Hüllspelzen.

a) Die äußere Epidermis (Fig. 87 aep und 88 aep, S. 320); sie besteht aus stark sklerosierten Zellen, welche zuweilen so lang als breit sind und eine wellige Kontur aufweisen.

b) Die Hypodermfasern (Fig. 87 f und 88 f, S. 320), von welchen mehrere Schichten vorhanden sind, haben dicke Wände und enges Lumen. Ihre Länge beträgt 0,5 mm oder auch mehr.

c) Schwammparenchym (Fig. 88 p, S. 320 und 89 p, S. 321). In der Flächenansicht sind die Zellen dieser Schicht mehr oder weniger rechteckig mit runden Zwischenzellräumen; sie ähneln denen in den Spelzen des Reises und der Gerste.

d) Innere Epidermis (Fig. 88 iep, S. 320 und 89 iep, S. 321). Im Querschnitt ist diese Schicht nicht leicht zu beobachten, da die Radialwände gewöhnlich

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1903, 6, 337.

kollabiert sind; dagegen erscheinen in Flächenpräparaten die größeren länglichen Zellen (oft 0,15 mm lang und 0,05 mm breit) häufig von Spaltöffnungen und Haaren durchsetzt und vollkommen klar.

2. Dünne Spelze.

a) Äußere Epidermis der dünnen Spelze (Fig. 90, S. 321). In der Gesamterscheinung sind die Zellen denen der äußeren Epidermis der Hüllspelzen ähnlich, jedoch enger und dünnwandig. Die Randhaare sind lang (oft 0,5 mm), einzellig und zugespitzt, doch kommen auch kürzere Haare vor mit 2 oder 3 Gliedern und stumpfen Spitzen. Diese beiden Formen haben außerordentlich dünne Wände.

b) Die innere Epidermis (Fig. 90 iep, S. 321) unterscheidet sich von der äußeren durch gerade Wände und den gänzlichen Mangel an Haaren.

3. Caryopsis (Fruchtschichten). Die Zellen a) der Epidermis (Fig. 88 ep und 91 ep, S. 321) sind longitudinal und haben dicke, wellige Wände, welche mehr oder weniger deutliche Poren aufweisen.

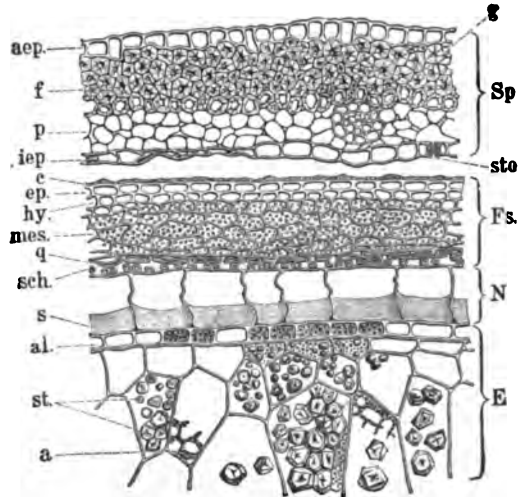


Fig. 88. Besenmohrhirse. Querschnitt der Frucht und einer Hüllspelze. (Vergr. 160.) Sp Hüllspelze, bestehend aus der äußeren Epidermis aep, der Faserschicht f, dem Schwammparenchym p und der inneren Epidermis iep, g Gefäßbündel, sto Spaltöffnung, Fs Perikarp, bestehend aus der Epidermis ep mit der Cuticula c, dem Hypoderm hy, dem stärkeführenden Mesokarp mes, den Querzellen q und den Schlauchzellen sch, N Nucellarrest oder hyaline Schicht mit gequollenen inneren Wänden s, E Endosperm, bestehend aus der Aleuronschicht al und dem mehlhaltigen Gewebe mit Stärkekörnern st und dem Proteinnetze a. Nach Winton.

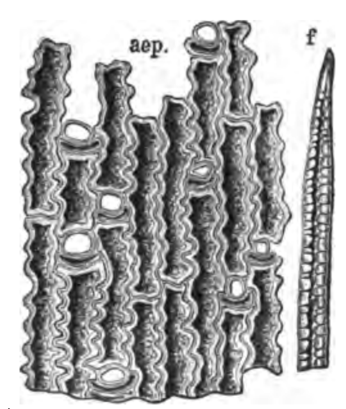


Fig. 87. Besenmohrhirse. aep äußere Epidermis und f Faser der Hüllspelze in der Flächenansicht. (Vergr. 300.) Nach Winton.

b) Das Hypoderm (Fig. 88 hy und 91 hy, S. 321) besteht aus 1—3 Zellschichten mit etwas dünneren Wänden als bei der Epidermis.

c) Das stärkehaltige Mesokarp (Fig. 88 mes und 91 mes, S. 321) wird aus dünnwandigen Parenchymzellen gebildet, die gewöhnlich mit kleinen runden oder abgerundet-polygonalen Stärkekörnern (selten über 0,006 μ) gefüllt sind.

d) Die Querzellen (Fig. 88 q und 91 q, S. 321) sind gewöhnlich lang und schmal und von den Schlauchzellen oft nur durch ihre Querlage zu unterscheiden. Gegen die Enden des Kornes zu sind sie jedoch kürzer und von unregelmäßiger Form.

e) Die Schlauchzellen (Fig. 88 sch und 91 sch, S. 321) liegen im rechten Winkel zu den Querzellen. Sie sind ungefähr 0,005 mm breit und erreichen oft eine Länge von 0,2 mm.

f) Der Nucellarrest oder die Hyalinschicht (Fig. 88 N und 91 N) ist oft 0,03 mm dick; die äußeren, radialen Wände sind dünn, die inneren jedoch stark verdickt; in der Flächenansicht sind die großen Zellen nicht nur durch ihre Größe, sondern auch durch ihre gelbe oder braune Farbe bemerkbar.

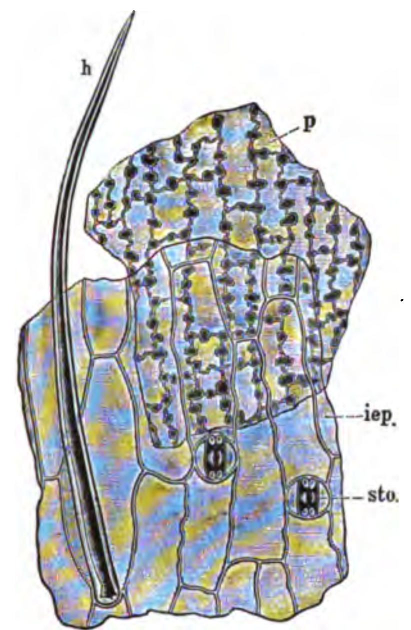


Fig. 89. Besenmohrhirse. p Schwammparenchym und iep innere Epidermis der Hüllspelze in der Flächenansicht, sto Spaltöffnung, h Haar. (Vergr. 300.)

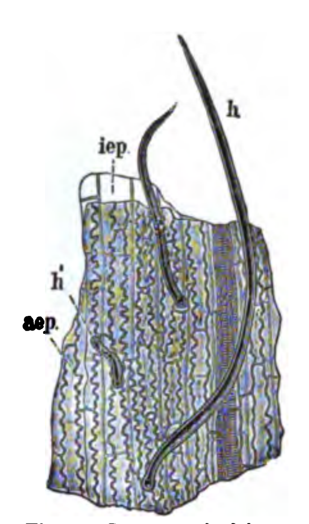


Fig. 90. Besenmohrhirse. Dünne Spelze (Fig. 88) in der Flächenansicht. (Vergr. 160.) aep äußere Epidermis, h einzelliges Haar, h¹ zweizelliges Haar.

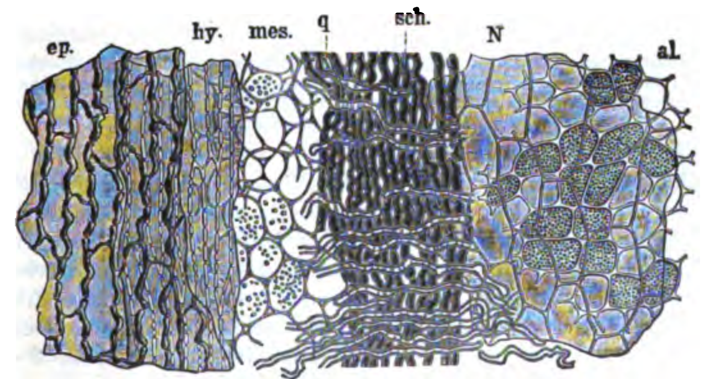


Fig. 91. Besenmohrhirse. Fruchtschichten in der Flächenansicht. (Vergr. 160.) Bedeutung der Buchstaben wie in Fig. 88. Nach Winton.

g) Die Zellen der Aleuronschicht (Fig. 88 al und 91 al) sind gekennzeichnet durch erhebliche Unterschiede ihrer Größe (0,01 bis 0,04 mm im Durchmesser) und ihrer Form.

h) Die **Stärkekörner** des **mehlhaltigen Endosperms** (Fig. 88 st, S. 320) sind viel kleiner als die im Inneren des Samens, welche zuweilen einen Durchmesser von 0,03 mm erreichen. Sie sind gewöhnlich scharf polygonal, mit deutlichem Kern und radialen Spalten. Die Stärke ist von einem Netz (Fig. 88 a, S. 320) kleiner Proteinkörner umgeben, welches bei Entfernung der Stärke durch Reagentien deutlich sichtbar wird. Bei manchen Exemplaren verdrängen diese Proteinkörner geradezu die Stärke.

Buchweizen.

Der Buchweizen (Polygonum fagopyrum *L.*) ist die Frucht einer einjährigen Kulturpflanze aus der Familie der Polygonazeen, welche vorwiegend im nördlichen Deutschland auf leichtem Sandboden oder auf abgebranntem Moorboden angebaut

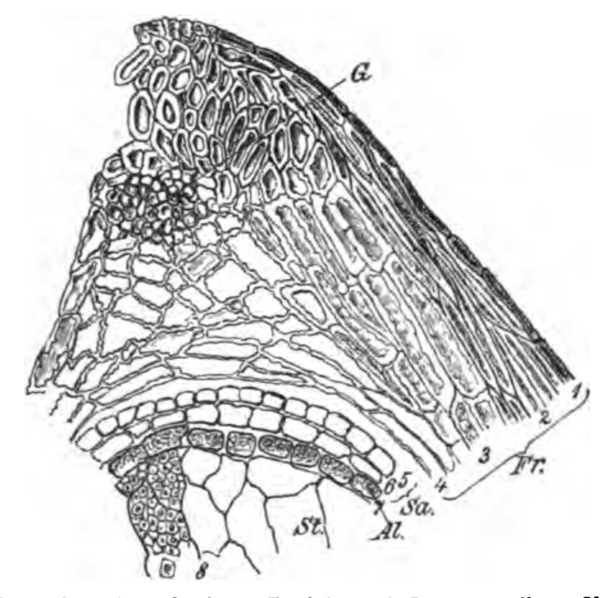


Fig. 92. **Buchweizen.** Querschnitt durch eine Fruchtkante, in Lauge gequollen. 1 Oberhaut, 2 Sklerenchymschicht, 3 Parenchymschicht. 4 Innenepidermis, 5 Oberhaut, 6 Schwammparenchym der Samenhaut, 7 Aleuronzellen, 8 Stärke führende Zellen, Fr. Fruchtschale, Sa Samenhaut, Al Aleuronzellen, St Stärkezellen, G Gefäßbündel. Nach C. Böhmer.

wird. In diesen Gegenden nimmt der Buchweizen die Stelle einer Getreidefrucht ein. Auch der Buchweizen wird auf Grütze, Gries und Mehl verarbeitet; für diesen Zweck muß die dunkele, harte Fruchtschale und die Samenschale entfernt werden, was auch hier durch Schäl- und Mahlvorrichtungen geschieht. Hierbei wird nur **ein** Abfall, die Buchweizenkleie, gewonnen, die aus den verholzten Fruchtschalen, Samenhäutchen, Teilen der Keime und des Mehlkernes besteht, die aber bei ihrem hohen Gehalt an Rohfaser (33—35 % Rohfaser, 9—11 % Protein, 2—3 % Fett) keinen wesentlichen Futterwert besitzt. Die Buchweizenkeime liegen in der Mitte des Kornes; nach einem besonderen Mahlverfahren soll es trotzdem gelingen, diese für sich zu gewinnen; für ihre Zusammensetzung werden 43,75 % Protein, 8,40 % Fett und 3,50 % Rohfaser angegeben.

Für die **mikroskopische Untersuchung** der Mahlerzeugnisse des Buchweizens ist zu bemerken, daß die verholzten Fruchtschalen sich nur in der Kleie,

nicht (oder höchst vereinzelt) im Gries und Mehl befinden. Die einzelnen Zellschichten und deren Struktur verhalten sich wie folgt:

1. Querschnitt durch eine Fruchtkante (Fig. 92, S. 322). Bei der Fruchtschale unterscheidet man 4 Zellschichten: die Oberhaut (1), eine mächtig entwickelte

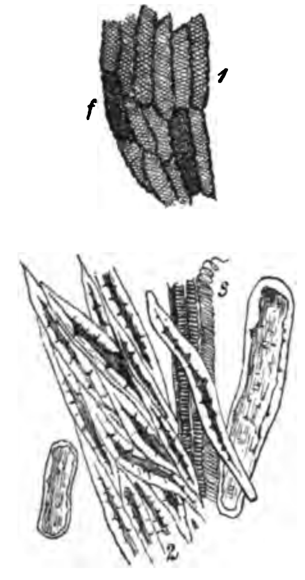


Fig. 93. Buchweizen. Flächenansicht. Netzförmig verdickte Oberhautzellen 1, zwei davon mit Farbstoff f erfüllt. Steinzellengewebe 2 mit Gefäßbündelrest S aus treppenförmigen Ring- und Spiralgefäßen. Nach C. Böhmer.

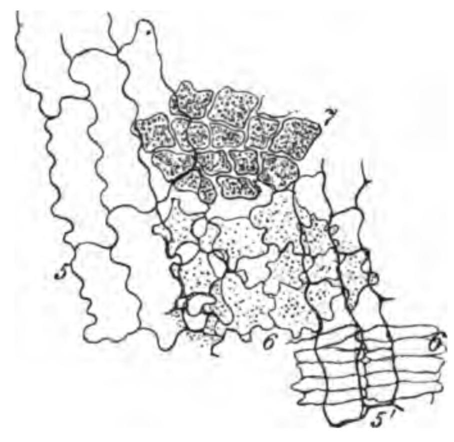


Fig. 94. Buchweizen. Flächenansichten der Samenhaut und der Aleuronschicht. 5 wellig-buchtige, 5' schwach gewellte Oberhautzellen, 6 sternförmiges, 6' querzellenförmiges Schwammparenchym, 7 Aleuronzellen. Nach C. Böhmer.

Sklerenchymschicht, sog. Mittelschicht (2), eine Parenchymschicht (3) und die Innenepidermis (4). Die Samenhaut bildet ein zartes Häutchen und besteht aus 2 Zelllagen: der Oberhaut (5) und dem Schwammparenchym (6). Daran schließt sich eine einreihige, aus unregelmäßig polyedrischen Zellen bestehende Aleuronschicht (7) und ein großzelliges, dünnwandiges Stärkeparenchym, worin der S-förmig gebogene Keim liegt.

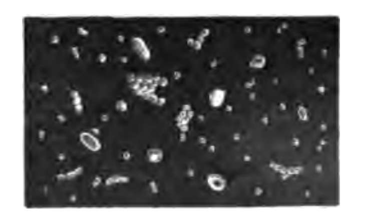


Fig. 95. Buchweizen-Stärke. Nach J. Möller.

2. Flächenansichten (Fig. 93 und Fig. 94). In der Flächenansicht sind die Oberhautzellen (Fig. 93) langgestreckt, spiralig netzförmig verdickt, teilweise mit Farbstoff (Fig. 93 1 f) erfüllt; sie liegen über mehrreihigem, prosenchymatischem Sklerenchym von porös verdickten, fest ineinander verkeilten und mit braunem Farbstoff gefüllten gelben Bast- und Steinzellen. Die farblosen Zellen der Samenoberhaut sind langgestreckt und von durchweg wellig-buchtigen, zuweilen auch geraden Zellwänden umschlossen. Das darunter liegende zartwandige Schwammparenchym ist rötlich-braun gefärbt und besteht aus unregelmäßig sternförmigen Zellen.

3. Die Stärkekörner des Buchweizens (Fig. 95, S. 323) sind sehr kleine, rundliche oder eckige Körnchen von meist 0,004—0,006 mm Durchmesser, welche oft zu stäbchenförmigen Aggregaten zusammengelagert sind.

Von der ihr ähnlichen Reis- und Haferstärke ist die Buchweizenstärke durch die Größe der einzelnen und die Form der zusammengesetzten Stärkekörner verschieden. Auch besitzt die Buchweizenstärke eine Kernhöhle, die bei der Stärke des Reises und Hafers weniger oft vorkommt. Reis- und Buchweizenmehl erkennt man mit Sicherheit an dem vorhandenen Silberhäutchen des ersteren (Fig. 77 S. 313).

II. Hülsenfrüchte.

Die Hülsenfrüchte unterscheiden sich von den Getreidearten vorwiegend durch einen viel höheren (2- bis 3-mal höheren) Gehalt an Protein (als sog. Legumin vorwiegend dem Globulin angehörig); die einen Vertreter dieser Gruppe (Bohnen, Erbsen, Linsen, Wicken) führen Stärke und sind arm an Fett, die anderen Vertreter (Lupinen, Sojabohnen) sind noch proteinreicher als erstere, außerdem fettreich, führen aber keine Stärke. Die Samenkörner sitzen durchweg in einfächerigen, zweiklappigen Hülsen, sind also im Gegensatz zu den Schließfrüchten der Getreidearten nackte Samen. Von den in Deutschland angebauten Sorten finden die Erbsen eine ziemlich ausgedehnte, die Bohnen (Acker- wie Schminkbohne) und die Linsen nur eine spärliche, Wicken und Lupinen gar keine oder höchstens in Zeiten der Not eine Verwendung zur Mehlbereitung. Die Sojabohne, die vorwiegend in Japan und China angebaut wird, erfährt dagegen eine sehr vielseitige Verarbeitung und liefert mannigfache Abfälle,[1]) die bis jetzt aber kaum nach Europa gelangen.

Für die Beurteilung der Mahlabgänge bei den Hülsenfrüchten ist zu berücksichtigen, daß, wie bei den Getreidearten die Aleuronschicht den Mehlkern, so hier ebenfalls eine proteinhaltige, plasmatische Schicht den Stärkekörper umgibt, daß diese aber mit den Stärkezellen so fest verwachsen ist, daß sie beim Schälen mit ihnen in Verbindung bleibt. Aus dem Grunde sind auch die feinsten Mehle der Hülsenfrüchte reich, die Kleienabfälle derselben dagegen arm an Protein, während es bei den Getreidearten, bei denen die lose den Mehlkern umschließende Aleuronschicht abgeschält werden kann, umgekehrt ist. Auch lassen sich die Hülsenfruchtsamen nicht ohne weiteres vermahlen, sondern sie müssen erst eingeweicht oder mit Wasserdampf gedämpft und dann gedarrt werden, um sie entschälen und genügend fein mahlen zu können. Auf die Samenschale folgt die meist farblose Samenhaut, welche die beiden fleischigen Keimlappen, zwei halbkugelförmige Gebilde, bedeckt, welche die Stelle des Endosperms bei den Getreidearten vertreten, während von dem mächtig entwickelten Keimnährgewebe der Getreidearten bei den Hülsenfrüchten kaum bemerkbare Reste vorhanden sind.

Mikroskopisch erkennt man die Hülsenfrüchte an den nierenförmigen Stärkekörnern (Erbsen, Bohnen, Wicken, Linsen), den dickwandigen Palissadenzellen, den eigentümlich geformten Säulenzellen, der Oberhaut der Keimlappen und den getüpfelten, in der Nähe der Interzellularräume meist stark verdickten Zellen der Keimlappen. In den zum Zwecke der mikroskopischen Untersuchung mit Mazerationsmitteln behandelten Futtermitteln erblickt man die Zellen und Zellschichten unter dem Mikroskop in Konglomeraten neben- und übereinander liegend. Je nach ihrer Lage geben sie dann ein verschiedenes Bild. Meist erblickt man sie nicht, wie sie in Abbildungen gewöhnlich dargestellt werden, in der Seitenansicht, d. h.

[1]) Vergl. des Verfassers „Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel", 1904, II. Bd., 2. Aufl., S. 562 und 788.

im Querschnitt des Samens, sondern in der Tangential- oder Oberflächenansicht, d. h. aus der Richtung der Samenperipherie nach dem Samenzentrum hin gesehen. In dieser Lage geben besonders die Palissaden- und Säulenzellen und die Oberhaut der Keimlappen wichtige Merkmale zur Unterscheidung der einzelnen Hülsenfrüchte.

Zur Erläuterung der bei allen Leguminosen ähnlichen Stärkeform kann die Linsenstärke (Fig. 99 S. 328) dienen.

Erbsen.

Bei den Erbsen unterscheidet man zwei Arten: die weiße Saat- oder Felderbse (Pisum sativum *L.*) und die graue oder Ackererbse (P. arvense *L.*) mit zahl-

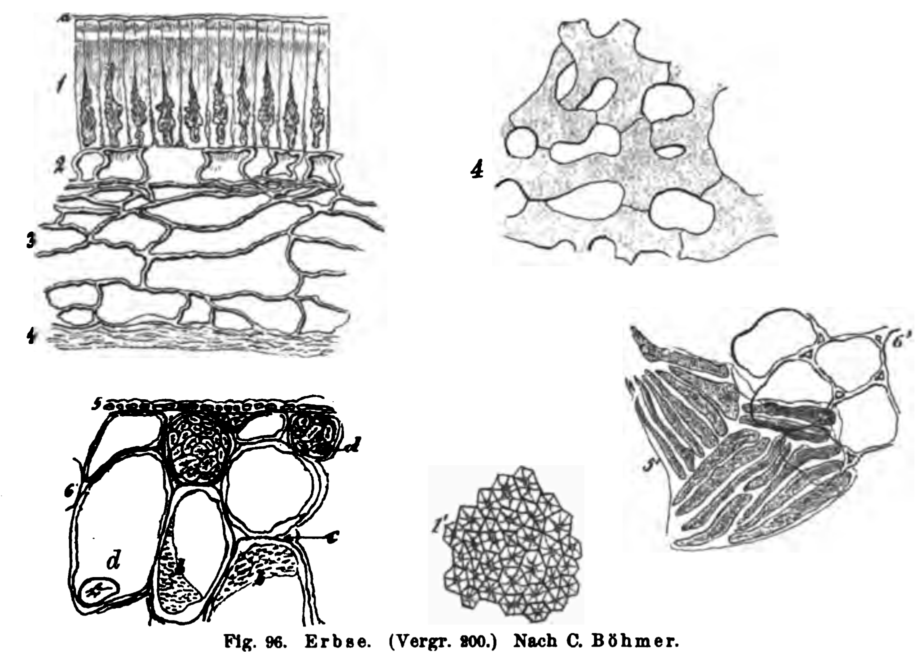


Fig. 96. Erbse. (Vergr. 300.) Nach C. Böhmer.

Querschnitt.
1 Palissadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 Parenchymzellen, 4 Innen-Epithel, 5 Oberhaut der Samenlappen, 6 Kotyledonargewebe, a Cuticula, b getüpfelte Membranen, c Verdickung der Interzellularräume, d Stärkekörner.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

reichen Spielarten. Bei der Verarbeitung der Erbsen zu Mehl und daraus herzustellenden Dauerwaren fallen ab die Schalen oder Erbsenkleie (mit 7,0—8,0 %/₀ Protein und 41—53 % Rohfaser), das Erbsenkleienmehl, d. h. Schalen gemengt mit dem beim Schälen entstehenden Erbsenbruch (mit 11—19 % Protein und 12—45 % Rohfaser) und Erbsenfuttermehl, welches beim Halbieren und Polieren der geschälten Samen gewonnen wird und aus Bruchstücken des Kotyledonargewebes, des Würzelchens und Knöspchens besteht (mit 21—26 % Protein und 4—11 % Rohfaser); an Fett sind sämtliche Abfälle verhältnismäßig arm, sie enthalten davon etwa 1,0—3,5 %.

Diese Abfälle werden selten verfälscht, dagegen dienen die gemahlenen Erbsenschalen selbst häufig zum Verfälschen anderer Futtermittel, so der Kleien u. a.

Den im geschrotenen Zustande vertriebenen Erbsen können ebenfalls leicht Erbsenschalen beigemengt werden, welche Beimengung durch mechanische Zerlegung mittels Siebens (Nobbesches Samensieb) in Schalen, Bruchstücken und Mehl festgestellt werden kann; die Erbsensamen enthalten:

6,08—8,39 % Samenschalen und 93,92—91,61 % Keimling.

Auch ist bei dem Erbsenschrot besonders auf Schimmel zu achten. In den eingeführten indischen Erbsen sollen auch die Samen von Cicer arietinum, Cajanus indicus und Lathyrus sativus *L.* vorkommen, denen man giftige Eigenschaften zuschreibt.

Für die mikroskopische Unterscheidung der Bestandteile der Erbse können dienen:

1. Die Palissadenzellen der mattglänzenden Samenschale (Fig 96 No. 1, S. 325); sie sind 60—100 μ lang, 10—25 μ breit; sie bilden in der Flächenansicht ein zierliches Netz von 5- bis 6-seitigen Maschen, in der Mitte mit rundlichem Lumen und konzentrisch strahlig verlaufenden Kanälen.

2. Die Säulenzellen (Fig. 96 No. 2, S. 325), die unter den Palissadenzellen liegen und wegen ihrer eigenartigen Gestalt auch Sanduhr-, Träger- oder Becherzellen genannt werden. Sie liegen radial um den Samenkern, sind seitlich eingedrückt bezw. eigentümlich eingebogen und durch große, kanalartige Interzellularräume getrennt. In der Flächenansicht erscheinen sie wie bei Bohnen und Wicken rundlich-polygonal mit unregelmäßig konzentrischen Ringen.

3. Das Parenchym (Fig. 96 No. 3 und 4, S. 325) bildet den Abschluß der Samenschale nach innen und ein aus mehreren Zonen bestehendes Gewebe, in dessen derbwandigem Teil sich viele Spiralgefäße befinden.

4. Die Oberhautzellen der Kotyledonen (Fig. 96 No. 5, S. 325) sind zart, in der Flächenansicht lang, gruppenweise nach verschiedenen Richtungen gestreckt, schmal, frei von Stärke, enthalten Plasma.

5. Der Samenkern (Fig. 96 No. 6, S. 325) besteht aus einem großzelligen, derbwandigen, getüpfelten Kollenchym, dessen isodiametrische, an den Interzellularräumen stark verdickten Zellen in einer proteinhaltigen Grundmasse zahlreiche Stärkekörner führen.

6. Die Stärkekörner von 15—60 μ (durchweg von 30—40 μ) Länge gleichen denen der Wicken (Fig. 99, S. 328).

Sau- und Feldbohne.

Die kleine wie große Sau- oder Feldbohne (Vicia Faba minor *L.* bezw. major *L.*) werden selten auf Mehl verarbeitet; als menschliches Nahrungsmittel dient vorwiegend die Schminkbohne (Phaseolus) im unreifen Zustand (Salat-, Schnittbohnen) und im reifen Zustande als solche oder als Mehl. Die große Sau- und Feldbohne wird in einigen Gegenden auch gern im unreifen Zustande (frisch und eingemacht), die kleine Feldbohne vereinzelt im reifen Zustande genossen. Aus dem Grunde kommen Kleienabfälle von Bohnen oder Verfälschungen von Bohnenschrot mit solchen nur selten vor.

Der anatomische Bau der Bohnenarten ist im wesentlichen gleich und stimmen die Zelllagen der Bohne mit denjenigen der Erbse überein, jedoch besitzen die Zellen der Bohnen durchgängig derbere Struktur. Die leistenförmigen Verdickungen der Palissaden verlieren sich an dem unteren, den Säulenzellen zugekehrten Ende ganz und machen einem braunen Farbstoff Platz. Sie sind 110 bis 300 μ lang, 10—25 μ breit; in der Flächenansicht sind sie 5- bis 6-seitig, mit

breiten Porenkanälen zwischen den leistenförmigen Verdickungen versehen. Die Säulenzellen (Tangentialansicht 2 d e f in Fig. 97) erscheinen wie diejenigen der Erbse in der Tangentialansicht 3-fach konturiert. Das großzellige Keimlappengewebe wird von einer Oberhaut bedeckt, deren tangential gestreckte Zellen abweichend von denen anderer Leguminosen in der Tangentialansicht eigentümlich wellig konturierte Begrenzungsflächen zeigen. Die Kotyledonen führen Stärke.

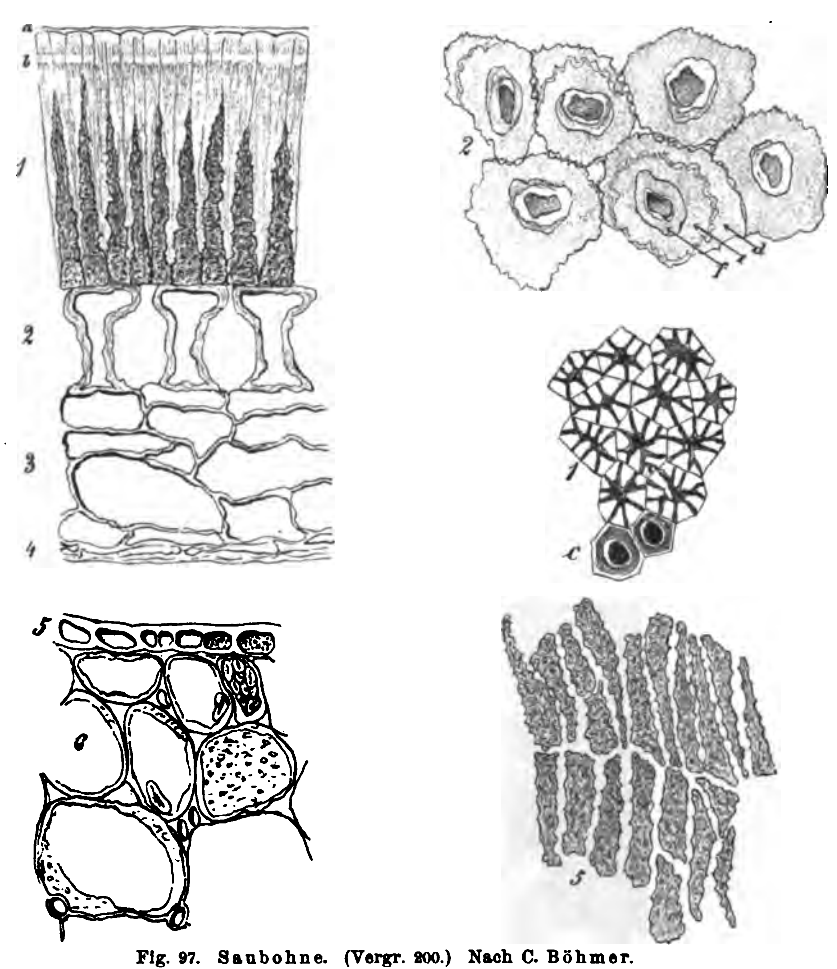


Fig. 97. Saubohne. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Querschnitt.
1 Palissadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 Parenchym, 4 innere Oberhaut der Samenschale, 5 Oberhaut der Kotyledonen, 6 Kotyledonengewebe, a Cuticula, b Lichtlinie.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. c im unteren Teil durchschnittene Palissadenschicht, d unterer, e oberer, f mittlerer Teil der Säulenschicht.

Linse.

Die Linsen (Ervum Lens *L.*) werden noch seltener als Bohnen auf Mehl verarbeitet; man begegnet daher ihren Abfällen kaum; sie werden meistens im ganz reifen Zustande genossen.

Bei der Linse bemerkt man an der peripherischen Begrenzungsfläche der zierlichen Palissaden (Länge 30—40 μ, Breite 6 μ) am Querschnitt wellige Erhebungen. Die Säulenzellen erscheinen in der Tangentialansicht nur 2-fach konturiert

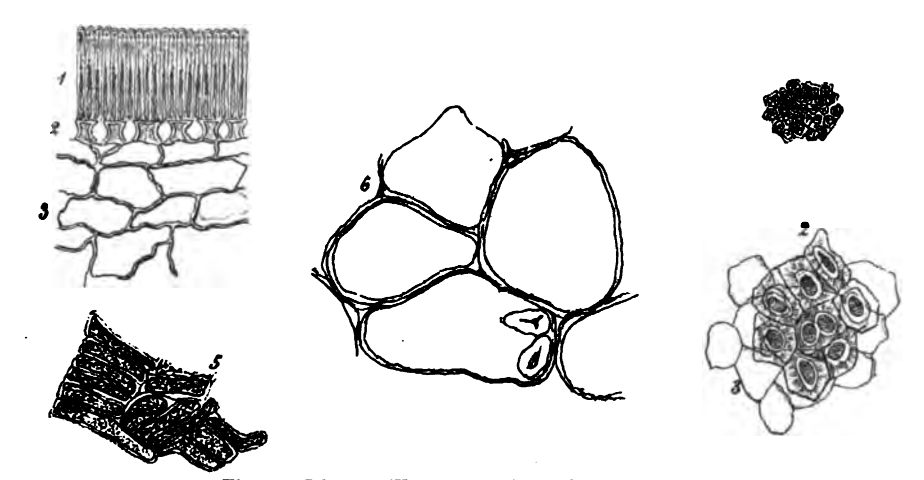


Fig. 98. Linse. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Querschnitt.
1 Palissadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 Parenchym der Samenschale, 5 Oberhaut der Kotyledonen, 6 Parenchym der Kotyledonen.
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

und 5- bis 6-seitig polygonal. Die Kotyledonen werden von einer aus tangential gestreckten Zellen bestehenden Schicht umgeben, deren Zellwände nicht durchbohrt oder wellenförmig gebogen sind. In den Keimlappen befindet sich Stärke (Fig. 99).



Fig. 99. Linsen-Stärke. Nach J. Möller. (Vergr. 300.)

Die Stärkekörner der Linse wie der Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen, Wicken) sind gerundet von bohnen- oder nierenförmiger Gestalt; sie haben eine spaltenförmige, rissige Kernhöhle und eine konzentrische Schichtung.

Lupine.

Die Lupinen, von denen wir vorwiegend die gelbe Sorte (Lupinus luteus *L.*), weniger häufig auch die blaue Sorte (L. angustifolius *L.*) anbauen, werden, wie

schon gesagt, nur in Zeiten der Not mit zur Brotbereitung verwendet; vereinzelt dienen sie auch zur Bereitung eines Kaffeeersatzmittels. Wegen ihres Gehaltes an gerbstoffhaltigen Bitterstoffen, Alkaloïden und dem mitunter darin auftretenden anscheinend enzymatischen Gift (Iktrogen) sind sie aber hierzu, besonders auch zur Fütterung wenig geeignet und wenig beliebt. Um ihnen die unschmackhaften bezw. schädlichen Bestandteile zu nehmen, pflegen sie auf

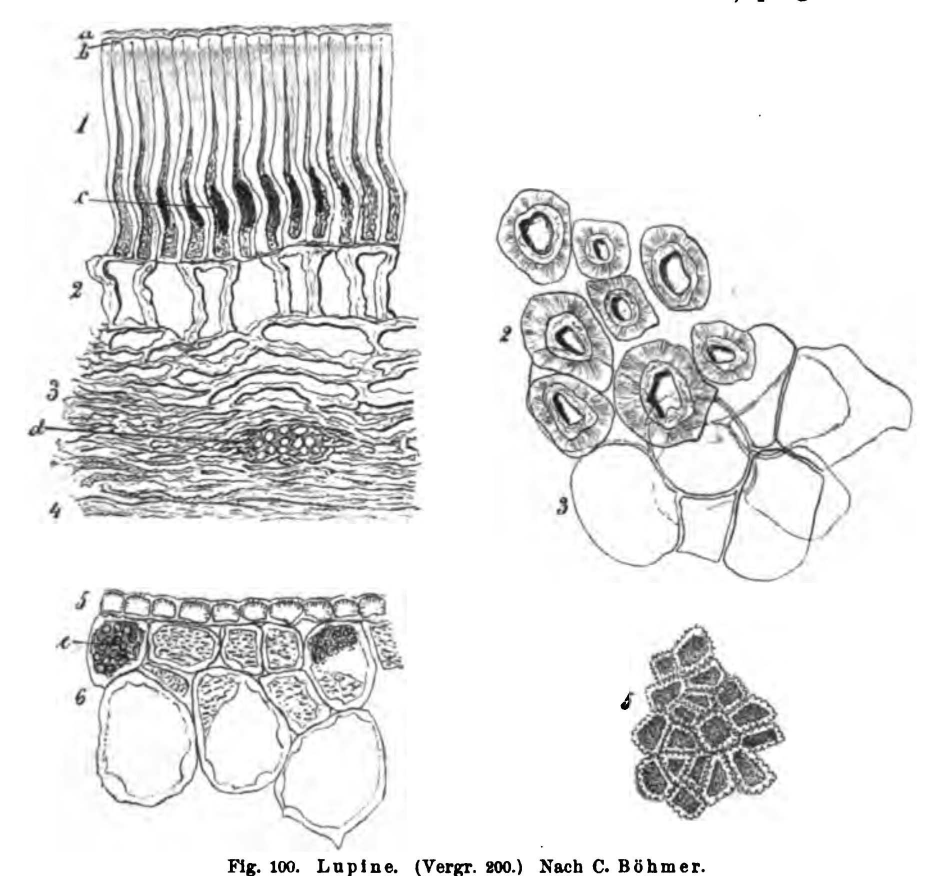


Fig. 100. Lupine. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

Querschnitt der Lupine.
1 Palissadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 Parenchym der Schale, 4 Innenepithel, 5 Oberhaut der Samenlappen, 6 Parenchym der Samenlappen, a Cuticula, b Lichtlinie, c Farbstoff, d Gefäßbündel, e Proteinkörner.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes der Lupine.

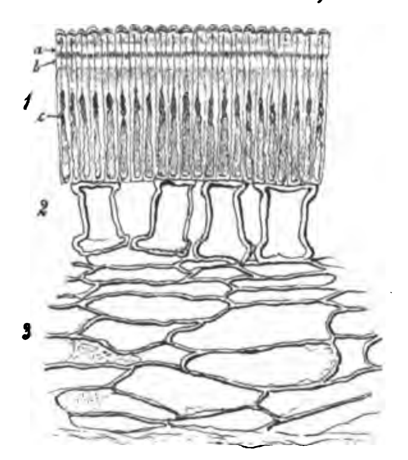
verschiedene Weise entbittert zu werden, nämlich entweder durch längere Behandlung mit heißem Wasser oder Einquellen mit Wasser, einstündiges Dämpfen im Wasserbade und Auswaschen, oder durch Ausziehen mit schwefelsäurehaltigem Wassser und Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, Darren oder Rösten. Durch das Einquellen in Wasser, Dämpfen und Auswaschen gehen die Alkaloïde zu 93—95 % in Lösung; von der Trockensubstanz gehen 15—20 %, vom Protein 3,0—4,5 % gleichzeitig verloren. Aber die entbitterten Lupinen werden nach O. Kellner höher verdaut, als die nicht entbitterten.

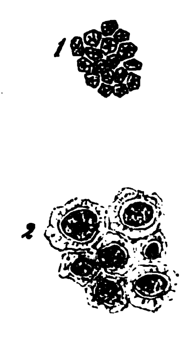
Bezüglich der anatomischen Unterscheidung kommen bei der gelben Lupine vorwiegend die mächtig entwickelten, 110—300 μ langen Palissaden der Schale durch die doppelwellenförmige Biegung des basalen Teiles in Betracht. Auch die derben und dabei englumigen Säulenzellen weichen insofern vom Bau der korrespondierenden Zellen der Buffbohne und Erbse ab, als sie im basalen Teil keine sehr deutliche Ausbiegung zeigen und daher in der Tangentialansicht nur 2 Konturen, die obere Ausbiegung und den Schaft der Säulenzellen, erkennen lassen.

Kennzeichnend ist auch die Oberhaut des Kernparenchyms (Fig. 100 No. 5, S. 329) in der Flächenansicht; sie besteht aus kleinen regelmäßigen, 4- bis 6-seitigen, fein getüpfelten Zellen mit plasmatischem Inhalt.

Die sog. Aleuronschicht, welche die Keimlappen umgibt, fällt durch die isodiametrischen und getüpfelten Zellen auf. Innerhalb der großporigen Membranen der Samenlappen befinden sich an Stelle von Stärke nur Proteinkörner.

Sandwicke, Vicia villosa *Roth.*





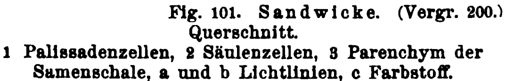


Fig. 101. Sandwicke. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Querschnitt. 1 Palissadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 Parenchym der Samenschale, a und b Lichtlinien, c Farbstoff.
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Die Zellen der Wicke (Fig. 101) zeichnen sich mit denen der Linse durch zarte Struktur aus; ihr Bau harmoniert mit dem der anderen Leguminosen. Die schmalen, nur 6 μ breiten, stäbchenartigen, 60—100 μ langen Palissaden lassen im Querschnitt am peripherischen Ende warzenförmige Erhöhungen, weniger deutlich eine doppelte Lichtlinie erkennen; bei den dunkel gefärbten Wicken enthalten sie einen gelbbraunen Farbstoff. In der Flächenansicht erscheinen sie 5- bis 6-seitig. In Querschnittlage fällt das breite Lumen der Säulenzellen in die Augen. In der Flächenansicht erscheinen sie als rundliche, scheinbar ohne Interzellularräume nebeneinander stehende Polygone, deren große dunkle, das Lumen darstellenden Zentren von unregelmäßig konturierten Seitenwänden umgeben sind.

Sojabohne, Soja hispida *Mönch.*

Die Palissadenschicht der Sojabohne (Fig. 102) setzt sich aus kleinen Zellen (Länge 60—100 μ) zusammen, welche kleiner sind als die darunter liegenden Säulen-

zellen. Diese sind radial, außerordentlich gestreckt und daher bei mazeriertem Samen oft in der Querschnittlage sichtbar. Sie fallen durch stark verdickte Längs- und dünne Querwände auf. Die kapitälförmige Ausstülpung an den beiden Längsenden scheint wenig ausgebildet zu sein. Im Parenchym der Keimlappen befinden sich vornehmlich Proteinkörner und Fett.

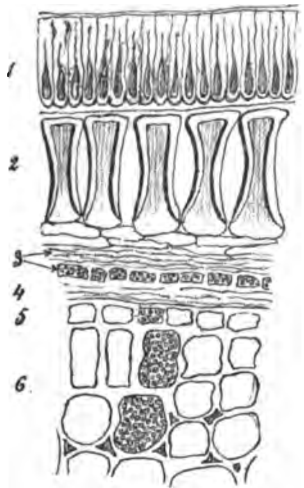


Fig. 102. Sojabohne (Querschnitt). (Vergr. 200.) 1 Palissadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 innere und äußere Parenchymschicht, 4 hyaline Streifen, 5 Oberhaut der Kotyledonen, 6 Parenchym der Kotyledonen. Nach Hanausek.

III. Rückstände der Ölbereitung.[1])

Die Rückstände der Ölbereitung bilden zurzeit die weitverbreitetsten Kraftfuttermittel. Ihre Beschaffenheit hängt naturgemäß von der der Ölsamen ab, dann aber auch von der Art ihrer Verarbeitung. Auch bei den Ölsamen wird in ähnlicher Weise eine Reinigung vorgenommen wie bei den Getreidearten; die mit Hülsen (z. B. Erdnuß usw.) oder dicken Schalen (z. B. Baumwollesamen, hier auch Baumwolle) versehenen Ölsamen werden durch gefurchte, sich schnell bewegende Walzen abgetrennt, die groben Hülsenteile durch Rüttelsiebe, die feinen durch Exhaustoren entfernt. Die Gewinnung der Öle bezw. Fette geschieht jetzt, wenn man von dem ureinfachen Ausschmelzen und Auskochen in den Tropenländern absieht, in zweierlei Weise, nämlich auf mechanischem oder chemischem Wege; mechanisch gewinnt man das Öl entweder durch Zerquetschen mittels Stampf- oder Schlagwerke, durch Walzwerke und Kollergänge oder durch Pressen mittels Keil- und hydraulischer Pressen. Hierbei wird der Samen bald warm, bald kalt gepreßt. Bei der kalten Pressung gewinnt man weniger aber durchweg reineres Öl, auch behalten die Preßkuchen einen höheren Futterwert, als bei der warmen Pressung. Auch wird zum Zwecke des Pressens die Preßmasse in wollene Tücher gegeben, die zum Schutze in Preßtücher von Pferde- oder Kamelhaaren oder pflanzlichen Fasern eingehüllt werden, woraus sich das vereinzelte Vorkommen von Wollfasern oder Haaren in Preßkuchen erklärt. Statt der wollenen Tücher werden jetzt auch wohl aus Stahldraht hergestellte Kästen angewendet, wodurch der Preßrückstand eine fein rauhkarrierte und wellig gerippte Oberfläche annimmt.

[1]) Unter Berücksichtigung einiger neuen Arbeiten wesentlich nach den früheren Ausarbeitungen von Dr. C. Böhmer, der auch die meisten Abbildungen zu diesem Abschnitt geliefert hat (vergl. auch dessen Handbuch „Die Kraftfuttermittel", Berlin 1903).

Mitunter wird dem Preßgut (vorwiegend Leinsaat) auch eine Kochsalz-Lösung zugesetzt, wodurch die Ölausbeute erleichtert und erhöht werden soll. Die Preßrückstände nehmen infolge solchen Zusatzes einen höheren Aschen- bezw. Kochsalz-Gehalt an.

Bei dem chemischen Ölgewinnungsverfahren wird das Öl dem zerkleinerten Ölsamen durch Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff oder Petroläther (Kanadol, auch Naphtha genannt) entzogen; auf diese Weise wird mehr und reineres Öl gewonnen, die Rückstände sind aber fettärmer als die Preßkuchen; sie enthalten nur 2—4 % Fett, während die Preßrückstände im allgemeinen 7—10 % Fett enthalten.

Leinsamen, Linum usitatissimum *L.*

Der Leinsamen kommt als sog. Schlaglein und als Saatlein in den Handel; der Schlaglein wird gewonnen bei der Verwendung der Leinpflanze als Gespinstfaser, ist also unreife Saat, die aber beim Lagern so weit nachreift, daß sie sehr wenig und nicht wesentlich mehr Stärke enthält, als der Saatlein bezw. reife Leinsamen.

Der Leinsamen wird im zerkleinerten, unentfetteten Zustande als Futtermittel verwendet und heißt dann Leinsamenmehl (auch wohl Leinmehl), dann durch Pressen entfettet als Leinkuchen oder, wenn diese zerkleinert sind, als Leinkuchenmehl oder auf chemischem Wege entfettet (mit durchweg 2—4 % Fett) als Leinmehl bezw. Leinschrot.

In Leinkuchenmehlen, die unter Zusatz einer gehaltreichen Kochsalzlösung durch Pressen und Zerkleinern gewonnen waren, fanden wir bei 25,57 bis 31,60 % Protein und 6,66—9,08 % Fett 9,06—11,60 % Asche mit 2,09—6,32 % Kochsalz. Dieser Kochsalzgehalt ist für die Fütterung an Großvieh nicht schädlich — Kälber verweigern unter Umständen die Aufnahme eines solcherweise hergestellten Leinmehles —, bedeutet aber bei dem geringeren Preise des Kochsalzes gegenüber den Leinpreßrückständen für den Fabrikanten einen gewissen Gewinn; denn das Leinsamenmehl und die entfetteten Rückstände sind nicht nur wegen ihres Nährstoffgehaltes, sondern vorwiegend wegen ihrer diätetischen Wirkung, welche durch den Schleimgehalt bedingt ist, geschätzt und werden verhältnismäßig viel teurer bezahlt als andere Ölsamen und deren Abfälle. Sie sind daher auch nicht selten den verschiedensten Verfälschungen ausgesetzt. Als Verfälschungsmittel dienen z. B. Kleie, verdorbenes Getreide- oder Futtermehl, Reismehl, Abfälle der Maisstärkebereitung, Kaffeeschalen, Kakaoschalen, sonstige Ölkuchen wie Erdnuß-, Bucheckern-, Rizinuskuchen usw.

Weitere Verfälschungen bestehen in der Beimengung von Mineralstoffen und Wasser als solchem bis zu 23 %. Der mitunter beim Anrühren von Leinkuchen bezw. Mehl auftretende Blausäuregeruch kann auf einen größeren oder geringeren Gehalt des Leinsamens selbst an Amygdalin zurückgeführt werden.

Bei Entscheidung der Frage, ob ein Leinkuchen bezw. Mehl rein oder verfälscht ist, muß berücksichtigt werden, daß der Leinsamen fast stets mehr oder weniger natürliche Verunreinigungen enthält, welche durchweg 3—8 %, mitunter aber über 50 % betragen. So fand Aug. Völcker an fremden Sämereien und anderen Unreinheiten in Leinsamen von Bombay 4,5 % (gewöhnliche Ware), 1,75 % (feinste Ware), in Lein vom schwarzen Meer (3 Proben) 12, 19 und 20 %, von Odessa 12,5 %, von Morskanski 7 %, von Petersburg beste Ware 3 %, gewöhnliche 41 %, geringere 43,5 %, schlechteste Ware 70 %, in Lein von Riga gewöhnliche Ware 35 %, gebrochene Probe 42—49,5 % Verunreinigungen. Nach E. Haselhoff[1])

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1892, **41**, 50.

schwankten die Verunreinigungen in russischer, durchweg von Königsberg aus vertriebener Saat zwischen 6,62—55,09 %, in Leinsaat aus Südamerika fand er 3,35 %, in solcher aus Ostindien 0,86 und in solcher aus Mecklenburg nur 0,46 % Verunreinigungen. Unter diesen Umständen findet man in den Leinkuchen bezw. Mehlen stets mehr oder weniger fremde Bestandteile, ohne daß man gleich auf eine absichtliche Verfälschung schließen darf. Zu den gewöhnlichen Verunreinigungen gehören die Samen von z. B. Brassica-, Sinapis-, Polygonum-Arten, Spörgel, Kornrade, Spitzwegerich, auch vereinzelt Leindotter, Grassamen aller Art (Leinlolch, Lolium linicolum, Setaria, Hirse) usw.

Aus dem Grunde gilt nach der Angabe von E. Haselhoff eine Leinsaat mit 4 % Unkrautsamen und wenn diese zu den Ölsämereien (Brassica- und Sinapis-Arten, Leindotter u. a.) gehören, noch mit 8 % Unkrautsamen als börsenmäßig lieferbar. Nach der Ermittelung der Versuchs-Station Wageningen[1]) gehen von den häufig im Leinsamen vorkommenden Unkrautsamen auf je 0,05 g:

	Camelina sativa	Polygonum lapathifolium	Pol. Convolvulus	Galium Aparine
Stück Samen	46	16	13	4

oder sie betragen, wenn so viel in 5 g Leinsaat gefunden werden, 1 %.

Die Anzahl der in 5 g Leinsaat vorhandenen Unkrautsamen wird nach Punkten ausgedrückt, nämlich:

	Camelina sativa	Polygonum lapathifolium	Pol. Convolvulus	Galium Aparine
Punkte . .	2	6	8	25

und wenn die Summe der so erhaltenen Punkte 100 überschreitet, soll der Leinsamen nicht mehr als rein bezeichnet werden können.

Je nach dem Gehalt einer Leinsaat an Unkrautsamen bezw. je nach dem Grade der Reinigung unterscheidet man sehr verschiedene Marken (1., 2. bis gar 25. Qualität) und kommt es wesentlich auf die Art und Menge der Verunreinigungen an, ob ein Leinkuchen bezw. Mehl als rein, verunreinigt oder verfälscht zu bezeichnen ist.

Vielfach dient auch die Schleimbildung mit Wasser zur Beurteilung der Güte eines Leinkuchens bezw. Mehles; man rührt 5 g der Ware mit 100 ccm kochenden Wassers in einem Becherglase zu einem Brei an und beurteilt durch Vergleich der schleimigen Beschaffenheit dieses Breies mit der eines Breies aus 5 g von einer sicher reinen Ware die Güte der fraglichen Probe. Auch soll sich dieser Brei nach dem Erkalten auf Zusatz von Jodlösung nicht deutlich blau färben; deutliche und allgemeine Blaufärbung läßt auf Zusatz stärkereicher Abfälle schließen. Sicher aber läßt sich die Art und annähernde Menge der Verunreinigung nur durch eine eingehende mikroskopische Untersuchung nachweisen.

Für die mikroskopische Untersuchung teilt man das Mehl bezw. den gemahlenen Kuchen durch Sieben wie oben S. 286 u. f. zweckmäßig in zwei Teile, untersucht den abgesiebten Teil auf Stärke, den gröberen Siebrückstand nach Behandeln mit Säure und Alkali auf fremde Schalenteile. Die Natur einiger Fragmente läßt sich auch schon im Abgesiebten oder im Schlämmrückstand mit Hilfe der Lupe feststellen.

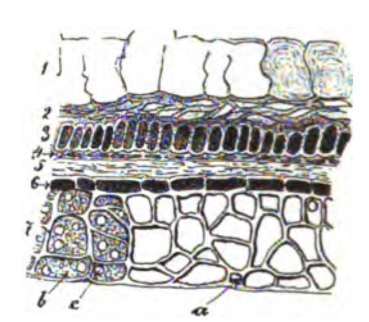
Bei der Behandlung des Siebrückstandes mit Säuren und Alkali wird das zartwandige Parenchym der Samenkerne zerstört; wenn hierauf wie bei etwa vorkommenden großen Mengen fremder Stärke nach der Vorprüfung mit Jod Rücksicht genommen werden muß, kann man nach C. Böhmer eine Probe des Leinmehles mit absol. Alkohol in einem Reagenzglase oder Zylinder durchschütteln und stehen lassen. Es scheiden sich die schweren Schalentrümmer zuerst ab, während sich das Parenchymgewebe auf diesen ansammelt; es kann abgehoben und nach Verdunstung des Alkohols für sich unter dem Mikroskop untersucht werden.

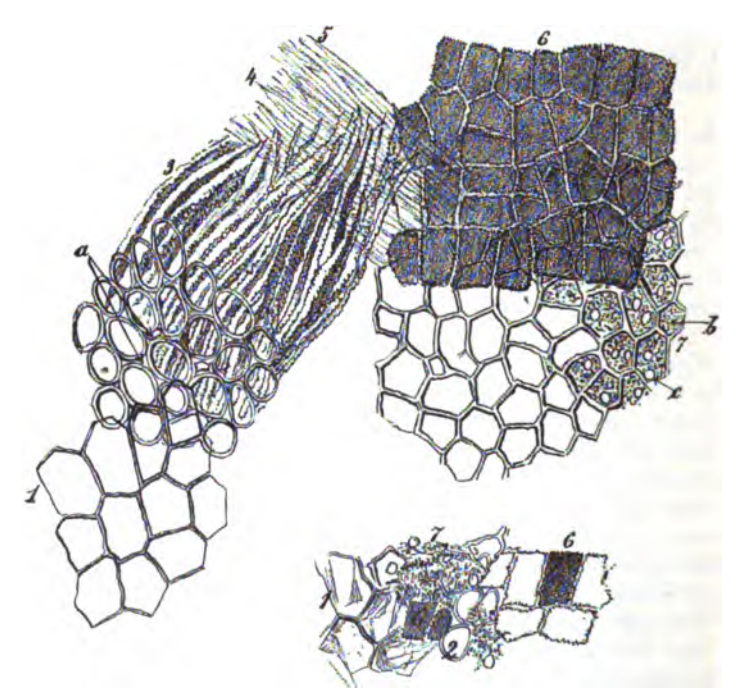
[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1892, **41**, 90.

Für die Erkennung des Leinsamens sind zu beachten:

1. Die 5- bis 7-seitigen Epidermis-(Schleim)-Zellen (Fig. 103, 1); sie quellen mit Wasser stark auf und sondern den dicken, zähen Schleim ab; im jugendlichen Zustande bestehen sie aus Zellulosemembranen und enthalten vereinzelte Stärkekörnchen, im reifen Zustande nicht mehr.

Leinsamen. Querschnitt. 1 Schleimzellen, 2 Parenchymzellen, 3 Sklerenchymzellen, 4 und 5 zusammengedrückte Testaschichten, 6 Pigmentschicht, 7 Endosperm, a Interzellularräume, b Proteinkörner, c Öltropfen.





Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 103. Leinsamen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

2. Die kreis- oder ellipsoïdischen Parenchymzellen, die durch zahlreiche Interzellularräume getrennt sind (Fig. 103, 2a).

3. Die langgestreckten, stark verdickten, porösen Faserzellen (Fig. 103 No. 3), die an den Spitzen fest ineinander verkeilt sind und einen braunen Inhalt führen.

Die folgenden Zellschichten (Fig. 103 No. 4 und 5), das hyaline Parenchym, bieten wenig Eigenartiges, dagegen bilden

4. die 4- bis 5-seitigen Tafel- oder Pigmentzellen (Fig. 103, 6) ein sehr wertvolles Unterscheidungsmerkmal; sie enthalten einen dunkelbraunen Farbstoff und erscheinen über oder unter den polygonalen farblosen Endospermzellen wie in einem Netze liegend; ihre Wände sind von feinen Porenkanälen durchbohrt. Das parenchymatische Endosperm und die Kotyledonen enthalten zahlreiche Proteinkörner und Öltröpfchen. Stärkekörner sind nur in unreifen Samen aufzufinden.

Rückstände von Raps- und Rübsensamen.

Unter Rapskuchen (bezw. Rübkuchen) verstehen wir in Deutschland sowohl die aus Rapssamen, Brassica Napus oleifera, und zwar die aus Winterraps, Br. hiemalis, und Sommerraps, Br. campestris, als auch die aus Rübsensamen, Br. Rapa oleifera, (mit ebenfalls einer Winter- und Sommerfrucht) gewonnenen Ölkuchen bezw. entfetteten Rückstände. Aus dem Grunde hat der Verband deutscher landw. Versuchs-Stationen folgende Vereinbarung getroffen:

Ein als „Rapskuchen" bezw. Rapskuchenmehl ohne Herkunftsangabe bezeichneter Ölkuchen darf nur die Bestandteile von „Brassica Napus" oder von „Brassica Rapa" enthalten.

Diese Begriffserklärung ist wichtig, weil auch unter der Bezeichnung „Indische Rapskuchen" Preßrückstände in den Handel kommen, die aus anderen Ölsamen bezw. Rapsarten, nämlich Sinapis glauca *Roxb.*, S. dichotoma *Roxb.* und S. ramosa *Roxb.* gewonnen werden und über deren Gleichwertigkeit mit inländischem Rapskuchen die Ansichten geteilt sind. Auch sind die Rapskuchen mit Unkrautsamen aller Art verunreinigt.

So fand H. Heinrich in 100 kg Rapskuchen:

400	Korn	Kornrade,	Agrostemma Githago.
3680	„	Wucherblume,	Chrysanthemum segetum.
896	„	Knöterich,	Polygonum lapathifolium.
212	„	Kornblume,	Centaurea cyanus.
92	„	Weizen,	Triticum vulgare.
240	„	Sauerampfer,	Rumex acetosa.
400	„	Melde,	Chenopodium album.
544	„	Kleeseide,	Cuscuta epithymum.
56	„	Blutkraut,	Polygonum bistorta.
124	„	Sherardia,	Sherardia arvensis.
40	„	Leinsamen,	Linum usitatissimum.
36	„	Ehrenpreis,	Veronica Chamaedris.
56	„	Wegebreit,	Plantago lanceolata.
80	„	Valerianella und 28 Korn einer Lolium-Art.	

Am häufigsten finden sich Senfarten und Hederichsamen (Raphanus Raphanistrum), welcher letztere vielfach absichtlich beigemengt und in letzterer Zeit sogar für sich gepreßt als Raps-, Rübsen- oder unter dem einfachen Namen Ölkuchen in den Handel gebracht wird. Mitunter verwendet man nur den Ausputz von Ölsämereien nebst Kehricht und stellt daraus Preßkuchen her. Dieselben kommen aus Süddeutschland, aus Ungarn und Rußland in den Handel und enthalten bis 14 $^{0}/_{0}$ Sand neben nur wenig Rapsbestandteilen.

Wenn schon die reinen Raps- und Rübkuchen an sich wegen des Senfölgehaltes einen scharfen Geschmack haben, so ist dieses um so mehr bei etwaigem Gehalt an Sinapisarten der Fall — über die Bestimmung des Senföles vergl. S. 269 —. Diese Art Rückstände bewirken bald Durchfall, Verkalbung usw., bald verleihen sie der Milch einen scharfen Geschmack usw. Der häufig beigemengte Unkrautsamen des Pfennigkrautes soll der Milch einen Knoblauchgeschmack verleihen. Eine andere

Verfälschung soll nach Crispo darin bestehen, daß man dunkelgefärbten Ölrückständen dieser Art durch Zusatz von Kalk wieder eine schöne grüne Farbe erteilt.

Verschimmelten bezw. verdorbenen Raps- und Rübkuchen sucht man unter Umständen durch Zusatz von Gewürzsamen bezw. deren Abfällen wieder den würzigen Geruch des echten, frischen Raps- bezw. Rübsenkuchens zu geben. Mitunter wird durch Pressen von Raps- und Rizinussamen ein Gemisch von Raps-Rizinusöl hergestellt. Derartige Preßrückstände gelten als giftig und sind nur zur Düngung geeignet.

Die mikroskopische Unterscheidung der Brassica- und Sinapis-Arten von anderen Samenarten ist nicht schwer, um so schwieriger aber ist die Unterscheidung der Brassica- und Sinapis-Arten unter sich. Von den 6 Schichten dieser Samenarten, nämlich: 1. Epidermiszellen, 2. äußerem Parenchym, 3. Palissaden-, Becher-, Stäbchen-Zellen oder Sklereïden, 4. Farbstoffzellen, 5. Aleuron- oder Proteinzellen, 6. dem unter den Proteinzellen liegenden Innenparenchym des Nährgewebes sind nur die 3 ersten Zellschichten und darunter besonders die Epidermis- und Palissadenschicht zur Unterscheidung geeignet. Die vieleckigen, in der Flächenansicht meist 5- bis 6-seitigen Epidermiszellen gelatinieren zum Teil in Wasser und in verdünnter Alkalilauge bei den einzelnen Brassica- und Sinapis-Arten in sehr verschiedenem Grade und bilden oft große Mengen Schleim; in anderen Fällen ist die Epidermis gar nicht quellbar. Die darunter liegende äußere Parenchymschicht mit inhaltleeren Zellen fehlt bei einigen Arten ganz und bietet sonst wenig kennzeichnende Unterschiede. Dagegen sind die nach innen folgenden, radial gestreckten, meist gelb oder braun gefärbten Palissadenzellen für die Unterscheidung um so wichtiger. Sie besitzen, wie C. Böhmer (l. c. S. 412) ausführt, das Eigentümliche, daß im Querschnitt die Verdickungen je zweier Nachbarzellen zusammen eine radial gestreckte, im oberen Teil nach dem Zelllumen zu beiderseits schräg-dachförmig absetzende Palissade bilden, die bei einzelnen Samenarten in ungleicher Höhe absetzt und in verschiedenem Dickenverhältnis zur Weite des Lumens steht. Der obere Teil der Palissade ist also bei den meisten Samen unverdickt und fadendünn; zugleich folgen, wie bei Brassica dissecta und Brassica nigra *Koch* zu ersehen ist, bei ein und derselben Samenart lange und kurze Palissaden alternierend aufeinander. Da die peripherischen Schichten kollabiert darüber liegen, so bekommt die Oberfläche der verschiedenen Samenarten dadurch einen welligen, netzig-grubigen Verlauf. Ist der obere, unverdickte seitliche Teil der Palissaden lang, so löst sich beim Präparieren der ganze obere Zellverband als feines Fadennetz leicht ab; sind bei anderen Kruziferenarten die unverdickten Zellwände kurz, so kann man in der Fläche ein Fadennetz nur mit Schwierigkeit erkennen, und reicht die seitliche Verdickung bis zum oberen Zellrand, so ist ein Fadennetz überhaupt nicht vorhanden.

C. Böhmer empfiehlt daher die Ölkuchenmehle dieser Art in Wasser aufzuweichen, mit verdünnter Alkalilauge aufzukochen, das zarte leichte Keimparenchym wiederholt mit Wasser abzuschlämmen, die abgeschlämmten Schalen für sich auf einer Glasplatte mit einer Unterlage von weißem Papier auszubreiten und zunächst mittels einer Lupe zu untersuchen, ob sie gequollen oder stark verschleimt sind, ob sie eine erkennbare oder gar sehr deutliche Maschenzeichnung aufweisen und welche Farbe sie besitzen. Bei denjenigen Kruziferensamen, welche, wie z. B. dem Raps, keine quellbare Epidermis besitzen, gelingt das Abschlämmen leichter als bei den mit quellbarer Epidermis versehenen Kruziferensamen.

C. Böhmer gibt dann, anlehnend an die Gruppeneinteilung von O. Burchard,[1]) folgende Gruppenübersicht zur Unterscheidung der einzelnen Kruziferensamen:

[1]) Journal f. Landwirtschaft 1896, 44, 340.

A. Die Epidermis- wie auch die äußere Parenchymschicht sind quellbar.

I. Die Zellen des äußeren Parenchyms sind in den Ecken kollenchymatisch verdickt und schließen Interzellularräume ein.

1. Die Palissaden sind farblos, in der Fläche ohne Maschennetz. Die Schale ist glatt: Sinapis alba.
2. Die Palissaden wie Farbstoffzellen enthalten einen mattbraunen Farbstoff; erstere sind in der Flächenansicht englumig; die Schale ist zart netzig-grubig: Sinapis disecta.
3. Das äußere Parenchym besteht aus großen, sehr deutlich hervortretenden Zellen; die Palissadenzellen sind niedrig und von etwas ungleicher Höhe; sie bewirken eine weitlumige Maschenzeichnung: Raphanus Raphanistrum.

II. Die Zellen des äußeren Parenchyms sind im allgemeinen einschichtig, nicht kollenchymatisch verdickt und ohne Interzellularräume.

1. Die Schale ist braun; die Netzzeichnung unter dem Mikroskop zwar kräftig, aber etwas verschwommen; Farbstoffzellen mehrschichtig: Brassica nigra.
2. Farbstoffzellen sind einschichtig; sonstige Eigenschaften wie bei der vorigen Art: Brassica japonica.

B. Das äußere über den Palissaden lagernde Parenchym ist zusammengedrückt und nach der Quellung kaum sichtbar.

I. Die Epidermis zeigt im Querschnitt starke, schleimige Quellung.

1. Die Palissaden erscheinen farblos.
   a) Samenschale ist glatt, die Palissaden sind in der Flächenansicht ohne Maschennetz u. erscheinen mit sehr schmalem, ovalem Zelllumen; Farbstoff der reifen Samen in den strichförmigen Lumina violettschwarz: Sinapis arvensis.
   b) Samenschale ist rauh, fein grubig: Brassica trilocularis.
2. Die Palissaden erscheinen gelb bis braun gefärbt.
   a) Die Palissaden sind nur bis zu $^1/_2$ bis $^3/_4$ der Höhe verdickt, sehr schlank: Brassica carinata.
   b) Die Palissaden sind überall bis fast zur vollen Höhe verdickt.
      α) Palissaden kräftig, stark verdickt, mit großem Lumen, dunkelbraun, ohne Netzzeichnung: Brassica oleracea.
      β) Oberfläche der Samen grob netzadrig, Palissaden sehr niedrig, maschengezeichnet. Rötliche Pigmentzellen: Brassica juncea.
      γ) Palissaden etwas gestreckter, die Lumina deutlicher erkennen lassend, im Querschnitt braun, nicht rötlich. Schwache Netzzeichnung: Brassica Besseriana.

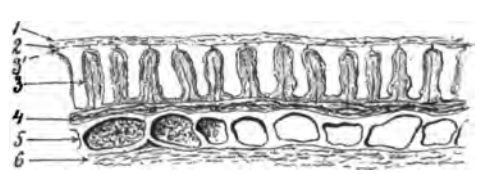
II. Die Epidermis läßt am Querschnitt keine schleimige Quellung erkennen.

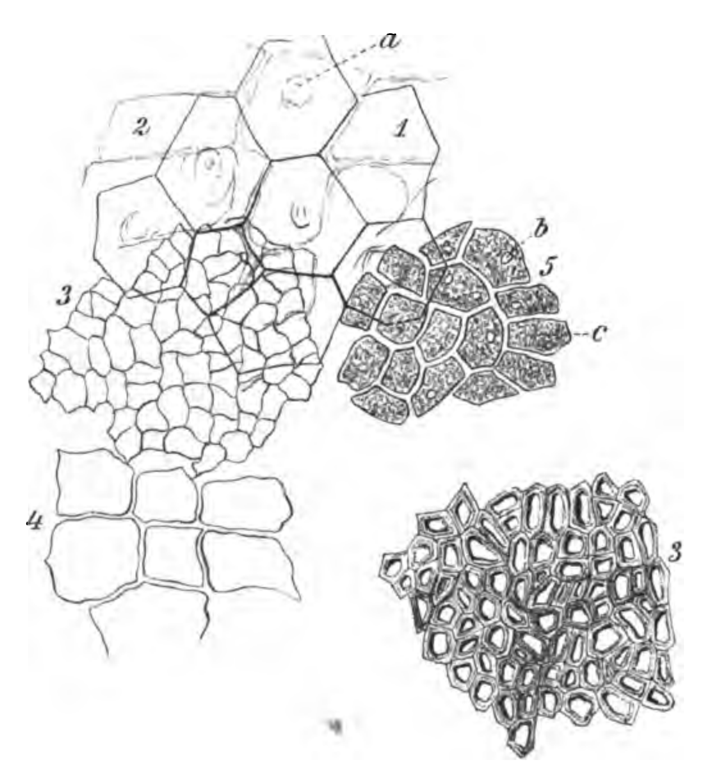
1. Die Palissaden sind sehr niedrig, erscheinen farblos oder gelblich, zeigen keine Schichtung und stehen gedrängt aneinander.
   a) Schale glatt, ohne Netzzeichnung, die Lumina der Palissaden in der Flächenansicht auffällig eng: Brassica glauca.
   b) Schale fein netzig-grubig, daher Maschenzeichnung; Palissaden wie bei Br. Rapa, aber heller und glänzender, Maschennetz sehr schwach: Brassica dichotoma.
2. Die Palissadenzellen erscheinen bräunlichgelb bis braun, sind höher als die unter 1.
   a) Palissaden ähnlich wie bei Br. dichotoma, aber dolchförmig, sehr deutliche Maschenzeichnung: Brassica ramosa.
   b) Palissaden in der ganzen Länge verdickt, oben abgerundet; Lumina derselben durchschnittlich so breit wie zwei aneinanderstoßende Zellwände; keine Maschenzeichnung, daher glatte Schale: Brassica Napus.
   c) Lumina der Palissaden viel enger als die Zellwände; schwach ausgeprägte, aber deutliche Maschenzeichnung, daher feine, grubige Schale: Brassica Rapa.

Winterraps, Brassica Napus hiemalis *Dill.*

Die Unterschiede von andern Samenarten dieser Gruppe sind schon vorstehend angegeben. Der Samen ist braun bis violettschwarz. Die Samenschale ist glatt; die Epidermiszellen enthalten keinen Schleim, bleiben vielmehr wie das äußere Parenchym bei der beschriebenen Behandlung bandförmig dicht über den Palissaden liegen, ohne Zellteilung erkennen zu lassen.

Winterraps. Querschnitt.
1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Stäbchenschicht, 3' dünnwandiger Teil derselben, 4 Farbstoffschicht, 5 äußere, 6 innere Endospermschicht.





Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. a Lumen der Epidermiszellen, b Öltropfen, c Proteinkörner.

Fig. 104. Winterraps. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

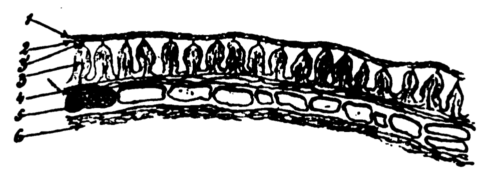
Die Palissaden (Fig. 104) sind im Querschnitt gleich lang und zeigen keine oder nur eine kaum bemerkbare Maschenzeichnung; ihre Lumen sind zum Unterschied von anderen Brassica-Arten so breit und mitunter breiter als die seitlichen Doppelwände. Das im Querschnitt dünne Häutchen der beiden obersten Zelllagen differenziert sich in eine in der Tangentialansicht aus 5—6-seitigen polygonalen Zellen bestehende Epidermis und 2—3 Reihen tangentialer, tafelförmig gestreckter, zartwandiger Parenchymzellen.

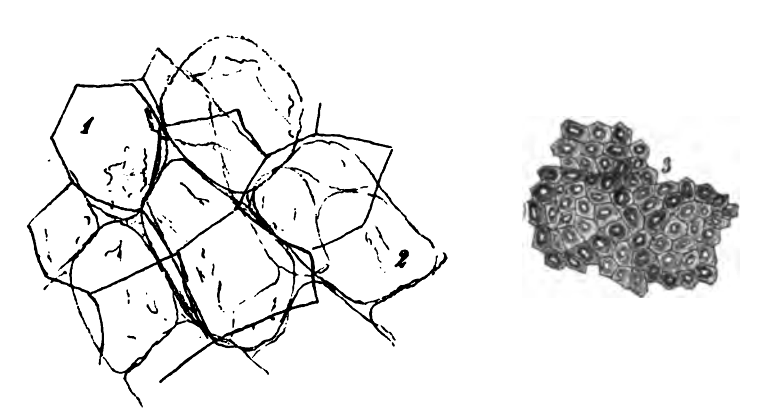
Sommerrübsen, Brassica Rapa annua *Koch-Metzger*.

Der Samen des Sommerrübsens ist kleiner, die Farbe desselben heller (rötlichbraun) als der bezw. die des Rapses.

Die Zellstruktur des Sommerrübsens ist nahezu übereinstimmend mit derjenigen von Brassica Napus, nur die der Stäbchenschicht ist ein wenig abweichend. Die Länge der Stäbchenzellen (Fig. 105) variiert nämlich in ziemlich regelmäßigen Abständen um eine Kleinigkeit, und deshalb erscheint die Schicht in tangentialer Lage über den längeren Stäbchen wie von einem undeutlichen Schattennetz überzogen. Gleichzeitig sind die radialen Zellwände am zentralen oder basalen Teil so verdickt, daß die Zelllumen nahezu verschwinden, niemals aber den Durchmesser der Doppelwandungen erreichen.

Sommerrübsen. Querschnitt. 1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Stäbchenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äußere, 6 innere Endospermschicht.





Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 105. Sommerrübsen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

Kohlsaat, Brassica oleracea *L.*

Die Zellstruktur von Brassica oleracea (Fig. 106, S. 340) ist derjenigen von Brassica Napus und Rapa sehr ähnlich. Die Stäbchen sind gleich lang, der seitliche, unverdickte Teil der Zellwände ist sehr kurz, auf Querschnitten kaum bemerkbar; auf denselben sind kennzeichnend die hohen, in Wasser stark aufquellenden Epidermiszellen.

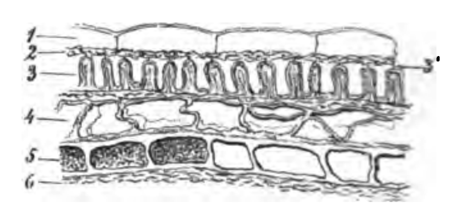
Über die in Raps- und Rübsenkuchen vorkommenden Sinapis- und sonstige Brassica-Arten vergl. weiter unten unter „Unkrautsamen".

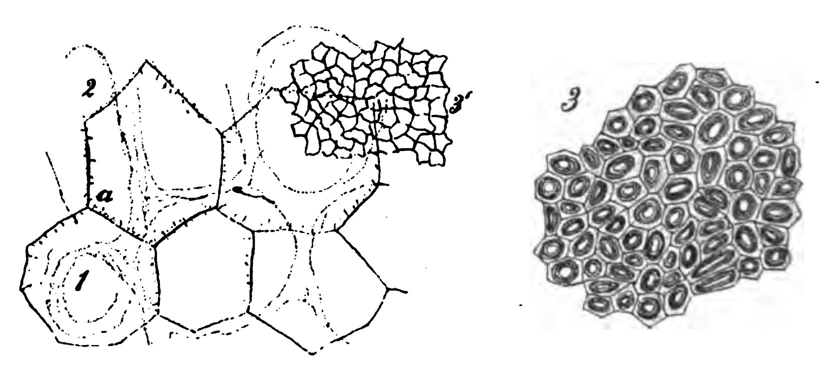
Erdnuß, Arachis hypogaea *L.*

Die Preßrückstände der zu den Hülsenfrüchten gehörenden Erdnuß (Arachis hypogaea *L.*) gehören jetzt zu den beliebtesten Kraftfuttermitteln; ihren botanischen Namen verdankt die Pflanze dem Umstande, daß der Fruchtknoten nach dem Abblühen unter den Boden eindringt und dort zur Reife gelangt. Die Samen liegen

zu zweien in einer lederartigen Hülse (Fruchtkapsel); nach Abtrennung der letzteren und der Samenschale dienen die Samen auch zur Darstellung eines Kaffeeersatzmittels (Erdnuß- oder afrikanischer Nußbohnen-Kaffee) oder auch im entfetteten Zustande als Mehl zur Brot- und Zwieback-Bereitung; durchweg aber werden die entfetteten Rückstände als Futtermittel verwendet; für den Zweck muß man verschiedene Sorten unterscheiden. Die Beschaffenheit der Erdnußrückstände ist zunächst schon nach dem Ursprunge der Erdnüsse verschieden. Als beste Erdnüsse gelten die aus dem nördlichen Senegambien (Rufisque, Kapor, Galam), als von mittlerer Beschaffenheit die hiervon südlicher bis zu den Bissagos-Inseln gewachsenen (Gambia, Kazamanze, Buma), als von geringerer Beschaffenheit die von der Sierra-Leona-Küste (Lagos).

Kohlsaat. Querschnitt.
1 Epidermis, 2 Parenchym, 3′ dünnwandiger Teil der Stäbchen, 3 Stäbchenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äußere, 6 innere Endospermschicht.





Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 106. Kohlsaat. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer. Zu S. 339.

Weiter aber hängt die Beschaffenheit der Erdnußkuchen wesentlich von der Bearbeitung bezw. dem Entölen ab. Anfänglich wurde die ganze Frucht, also mit Hülse gepreßt, d. h. auf Öl verarbeitet; weil aber die so gewonnenen Rückstände keinen nennenswerten Futterwert besaßen und außerdem auch leicht verschimmelten, so verwendet man jetzt nur die enthülsten Samen zur Ölgewinnung. Vereinzelt gelangen nur noch Bruchstücke von der Hülse (Fruchtkapsel) mit in die Preßrückstände, und kann man diese an den langgestreckten holzigen Zellen leicht erkennen. Aber auch bei dieser Art Verarbeitung unterscheidet man verschiedene Sorten, nämlich ob außer den Beimengungen (Steinen, Kohlen, Wurzeln, Nägeln, Schmutz und Staub) sowie außer den Hülsen die rötliche Samenhaut, ferner die dicken, zwischen den plankonvexen Keimlappen liegenden Würzelchen mehr oder weniger entfernt sind oder nicht. Die Preßrückstände der von letzteren Bestandteilen gereinigten Samen sind die besten und gehaltreichsten. Das Öl wird meistens durch Auspressen mittels hydraulischer Pressen gewonnen; nur geringwertige oder vorgepreßte Erdnüsse werden mit chemischen Lösungsmitteln behandelt. Die warm gepreßten Kuchen und auch die aus nur mangelhaft von der Samenschale befreiten Samen ge-

wonnenen Kuchen haben häufig einen rötlichen Schein. Für die Beurteilung der Beschaffenheit der Erdnußabfälle kann auch die chemische Zusammensetzung mit dienen, weshalb dieselbe hier mit aufgeführt werden möge; es enthalten im Mittel:

Bestandteile der Erdnuß:	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Stickstoff-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
	%	%	%	%	%	%
Fruchthülse	10,60	7,10	2,25	18,25	61,80	3,00
Samenschale (Kleie)	8,20	7,68	3,50	22,98	53,20	4,50
Samen (enthülst)	7,48	27,52	44,49	15,65	2,37	2,49
Erdnußkuchen:						
Unenthülst	11,11	30,71	9,04	19,38	23,43	6,33
Wenig entschält	11,01	45,53	7,29	25,43	5,81	4,93
Besser entschält	10,66	47,63	7,99	23,75	5,01	4,87
Völlig entschält und von Würzelchen befreit (beste Sorte aus Rufisque-Samen)[1]	9,65	48,82[1]	7,67	27,39	4,04	4,43

Mitunter enthalten die Erdnußkuchen größere Mengen Haare von den Preßbeuteln; derartige Ölkuchen sind mit Recht bei den Landwirten weniger beliebt, weil sie leicht zu Verstopfungen und Zusammenballungen im Darm Veranlassung geben können. Aus dem Grunde werden entweder die mittels Wollpreßbeuteln aus den besseren Sorten Erdnüssen gewonnenen Kuchen oder das zerkleinerte und gesiebte Mehl vorgezogen.

Je heller im allgemeinen die Erdnußkuchen bezw. -mehle sind, um so besser pflegt ihre Beschaffenheit zu sein. Gute Kuchen oder Mehle haben einen reinen bohnenartigen Geschmack.

Nicht selten wird die Aufnahme von Erdnußpreßrückständen — besonders solcher aus Marseille, die auch durchweg viel Sand enthalten, — von den Tieren verweigert; sie sind dann meistens aus verdorbenen, nicht sortierten Nüssen gewonnen; vielfach werden aber auch unverdorbene Erdnußkuchen anfangs ungern aufgenommen.

Cohn und Eidam erkannten unter den Mikroorganismen der Erdnußkuchen:

1. Einen gelben, nicht in Europa vorkommenden Aspergillus, der dem Aspergillus flavus nahe steht, welcher in Japan auch auf dem Reis vorkommt. Dieser Aspergillus erscheint, wenn man das Erdnußkuchenmehl mit verhältnismäßig recht wenig Wasser anrührt, so massenhaft, daß er nach 48—60 Stunden eine vollständig gelbe Decke bildet.

2. Einen schwarzen Aspergillus (vielleicht Aspergillus niger), der in Form von einzelnen Flecken zwischen dem vorigen auftritt. Rührt man das Mehl mit etwas Wasser an und hält es feuchter als vorhin unter 1, so bilden sich an den trocknen Stellen nur die eben genannten Pilze, dagegen an den feuchteren ein dichter Rasen von

3. einem dem Mucor stolonifer (auch Rhizopus nigricans) ähnlichen Pilz, dessen Sporen mitunter schon in dem ursprünglichen Mehl aufgefunden werden können.

4. Mehrere andere Mucor-Arten in geringerer Menge, so Mucor circinellus u. a.

Unter den Spaltpilzen konnten Cohn und Eidam ein Bakterium und einen Micrococcus mit Sicherheit bestimmen. M. Gonnermann[2]) züchtete aus einem verdächtigen Erdnußkuchen 10 verschiedene Bakterienarten und einen Sproßpilz.

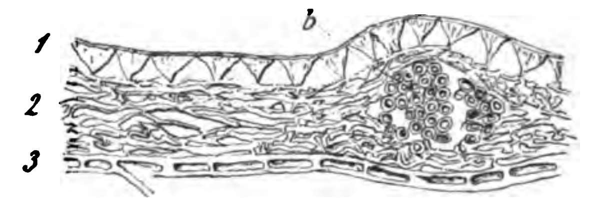
Anacker berichtet über einen Fall, wo die Verfütterung von Erdnußkuchen Kolikanfälle mit Diarrhöen zur Folge hatte. Diese Erdnußkuchen sollen Rizinus- und Krotonöl enthalten haben. Außer mit Rizinus hat man Verfälschungen mit Reismehl, Reisschalen, Gerstenspelzen, Ausputz der Mehl- und Ölindustrie, Sonnenblumensamen und Sägemehl usw. festgestellt.

---

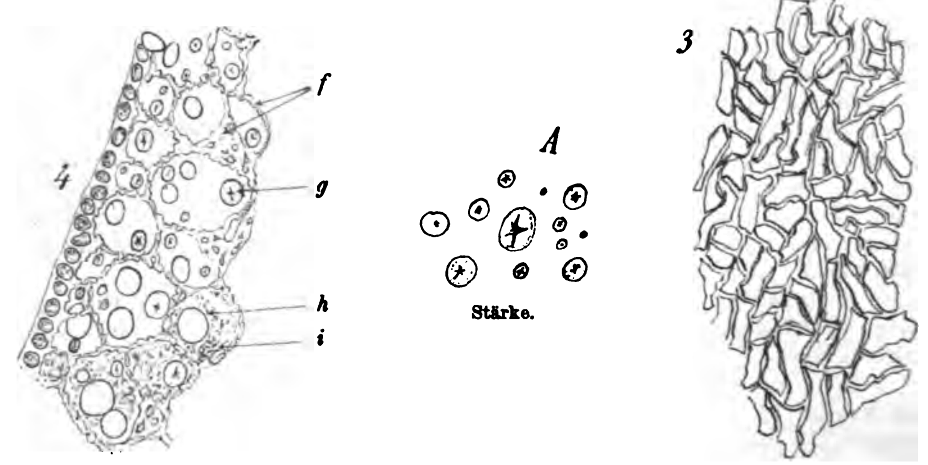
[1]) Letztere Erdnußkuchen enthalten mitunter bis zu 59 % Protein.

[2]) Chem.-Ztg. 1894, 18, 486.

Bei der **mikroskopischen Untersuchung** der Erdnußkuchen bezw. des Erdnußmehles hat man zunächst sein Augenmerk zu richten auf:



Erdnuß. Querschnitt durch die Samenschale.



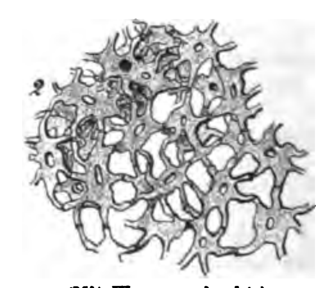
Stärke.

Querschnitt durch den Keimlappen.



Tangentialansicht der inneren Oberhaut der Samenschale.





(Mit Wasser gekocht.)

Erdnuß. Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
1 Epidermis, 2 Gefäßbündelschichten, 3 innere Schalenoberhaut, 4 Keimlappen, f Poren, g Stärke, h Öltröpfchen, i Eiweißkörner, A Stärkekörner, 1a Steinzellen mit rotbraunem Farbstoff, b Gefäßbündel mit Spiralen.

Fig. 107. Erdnuß. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

1. Die Samenschale, welche, von zäher Beschaffenheit, den mit zwei fleischigen Keimblättern versehenen Keimling lose bedeckt und welche sich je nach der geringeren oder besseren Entschälung in größeren oder geringeren Mengen in den entfetteten Rückständen befindet. Man kann sie häufig schon durch Sieben, wenigstens zum größten Teile, von dem feineren Mehl trennen oder nach Behandlung des letzteren

mit sehr verdünnten Säuren oder Alkalilauge abschlämmen; die Samenschale gibt sich dann schon bei Betrachtung mit der Lupe durch ihre fuchsrote Farbe zu er-

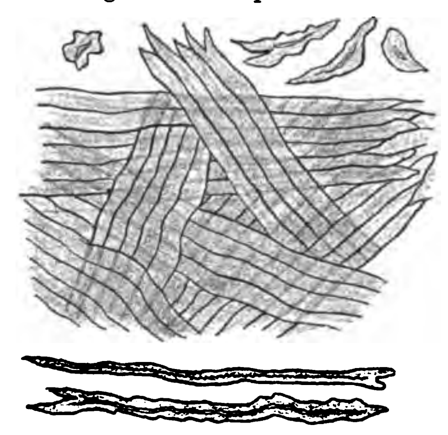


Fig. 108. Erdnußhülse. Langgestreckte isolierte Zellen. Nach Benecke.

kennen. Von den 3 Schichten der Samenschale (Fig. 107, Querschnitt), der äußeren und inneren Epidermis, sowie der Mittelschicht ist besonders die äußere Epidermis (Oberhaut) durch eigenartige Zellen ausgezeichnet. Diese sind in der Flächenansicht

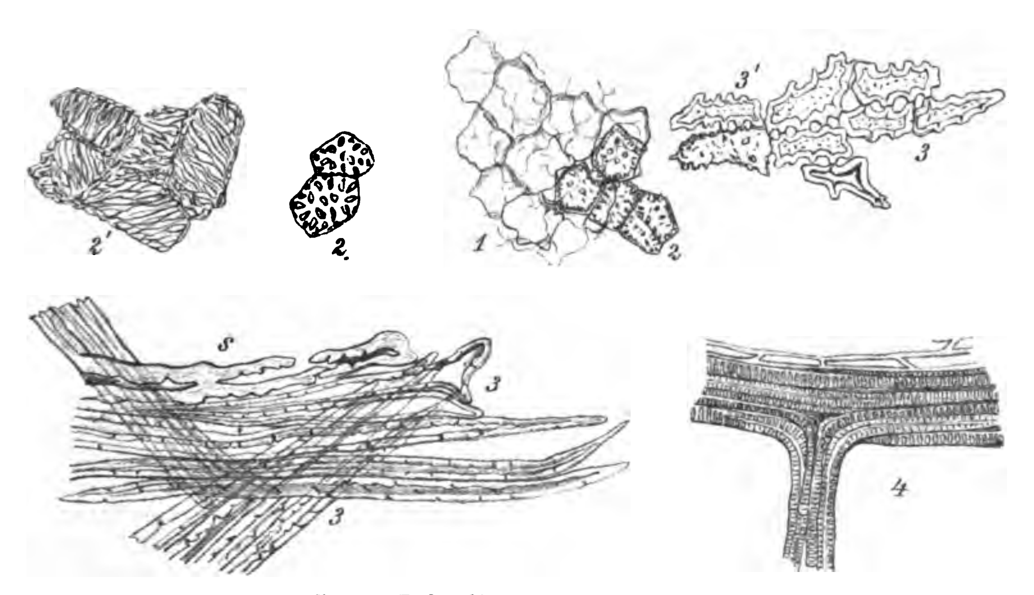


Fig. 109. Erdnußhülse. Nach C. Böhmer.
Zellgruppen aus den Schichten der Fruchtschale, in der Fläche gesehen. 1 äußere Epidermis. 2, 2' und 3' porös und netzförmig verdickte Zellen. 3 Skleroïdenbündel, bei s mit ästigen Verzweigungen. 4 treppenförmig verdickte Gefäße aus einem Gefäßbündelstrang.

(Fig. 107, 1) scharfeckig, 5- bis 6-seitig; der obere Teil der Seitenwände ragt mit lamellen- und leistenförmigen Verdickungen in das Lumen hinein und umsäumt dasselbe kammartig. Dieselben sind eigentümlich kammartig porös verdickt und führen

zwischen den Lücken einen rotbraunen Farbstoff. Beim Mazerieren löst sich die Epidermis leicht von dem darunter liegenden, von zahlreichen Spiralen durchzogenen, gelben Schwammparenchym (Fig. 107 2, S. 342) ab. Den Abschluß der Schale nach innen bildet ein farbloses, hyalines Häutchen (Fig. 107 3, S. 342).

2. Das Parenchym der Keimlappen zeichnet sich durch seinen Gehalt an runden, der Getreidestärke ähnlichen Stärkekörnern aus, die 5—15 μ groß sind und mit Jodlösung Blaufärbung zeigen. Sonst bieten dieselben nichts Auffälliges.

3. Die Hülsen der Erdnußkerne (Fig. 108 u. 109, S. 343). Selbst bei sorgfältiger Reinigung der Erdnüsse gelangen einzelne Teile der Hülse mit in die Preßrückstände; das Vorkommen von Hülsenteilchen in größerer Menge zeigt immer eine geringe Beschaffenheit der Erdnußkuchen bezw. -mehle an. In der Flächenansicht sieht man die farblose Epidermis als aus dünnwandigen, 5- bis 6-seitigen Zellen zusammengesetzt (Fig. 109 No. 1); darunter treten deutlich die porös bis netzförmig verdickten Zellen (Fig. 109 2, 2' und 3) hervor. Die Zellen der darunter liegenden Hornhaut treten erst nach anhaltendem Kochen mit Alkalilauge deutlich hervor; sie erscheinen alsdann als ein dichtes Gefüge von Sklereïden und Tracheïden (Fig. 109 No. 3 und 4); sie führen einen braungelben Farbstoff und sind oft ästig verzweigt. Die Sklereïden treten durchweg in der Lage auf, wie sie aus Fig. 108, S. 343 nach Benecke erhellt. Eine große Ähnlichkeit mit dieser Hornhaut hat auch die Pergamenthülle der Kaffeefrucht.

Baumwollesamen, Gossypium herbaceum *L.*

Mit den Entfettungsrückständen der Erdnuß nehmen die des Baumwollesamens jetzt den ersten Platz als Kraftfuttermittel ein. Als Ausfuhrländer der entfetteten Baumwollesamenrückstände kommen für uns vorwiegend Nordamerika in Betracht, in geringerem Grade Mexiko, Brasilien, einige afrikanische Küstenländer, Ägypten, die Levante und Ostindien. Die Beschaffenheit der Rückstände hängt weniger von der Natur der verwendeten Samen als der Art der Verarbeitung ab. Zwar sind manche Samen, die ungefähr $^2/_3$ des Gewichtes der nicht entkernten Baumwollekapsel ausmachen (Ägypten), nicht mehr so fest und stark von Resten der Baumwolle eingehüllt und liefern faserfreiere Rückstände, aber bei sorgfältigem Reinigen der faserreichen Samen lassen sich aus diesen ebenso faserfreie Rückstände erhalten. Nur selten werden die faserfreien Samen entölt und als schalenhaltige Preßkuchen vertrieben; meistens wird die anhängende Wolle mit der Schale entfernt und der gereinigte Samen nach dem Entölen als Baumwollesaatmehl in den Handel gebracht. Der eigentlichen Reinigung des Samens geht wie bei allen Ölsamen eine Vorreinigung von Steinchen, Nägeln, Samenkapseln, Wollflocken usw. durch Trommelsiebe von verschiedener Maschenweite, bezw. durch eine dem Exhaustor ähnliche Maschine voraus; darauf folgt das Entwollen, d. h. die Entfernung der Wolle von den Samen mittels einer mit geripptem Leder überzogenen Walze (Rollergin), auf welche sich beim Drehen die Wollfäden festlegen, während die Kerne durch zwei messerartige Schienen entfernt werden. Dem Samen haften aber nach Verlassen des Rollergin noch Grundwolle und Wollteilchen an, von welchen er durch eine weitere besonders eingerichtete Walze, die Zylindersäge (linter), gereinigt wird. Erst dann werden durch die Schälmaschine (huller) die Samen entschält — die Entschälung kann durch Dämpfen oder Kochen der Samen unterstützt werden —, die Schalen durch Siebe und Trieure entfernt, der schalenfreie Samen zerquetscht und schließlich nach dem Erwärmen durch Pressen entölt — die Entölung auf chemischem Wege ist selten —. Bei wiederholter oder zu starker Erwärmung nimmt das Baumwollesaatmehl leicht ein dunkelgefärbtes Aussehen an.

Aber auch das aus entwollten und entschälten Samen gewonnene Baumwollesaatmehl ist noch nicht frei von Schalen und Wolle; um es von den letzten Resten dieser zu befreien, wird es weiter entweder schon in Amerika oder in den Verbrauchsorten selbst durch Sieben gereinigt; es hängt aber ganz von der auf diese Arbeit verwendeten Sorgfalt ab, ob dabei Schalen wie Wolle vollständig entfernt werden; dieses gelingt für die Wolle eher als für die Schalentrümmer. Man unterscheidet je nach den Reinigungsmühlen z. Z. eine große Anzahl verschiedener „Marken" Baumwollesaatmehl,[1]) ohne daß die eine oder andere Marke als die stetig beste in der Zusammensetzung angesehen werden könnte. Im allgemeinen gilt die Texas-Marke z. Z. als die proteinreichste und beste. Die Verschiedenheit der verschiedenen

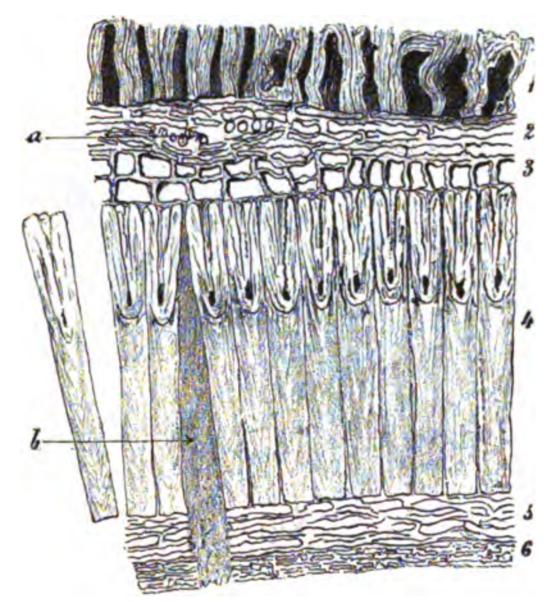


Fig. 110. Baumwollesamen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Querschnitt. 1 Basis der Baumwollhaare, 2 Gefäßbündelschicht, 3 verholzte, inhaltleere Zellen, 4 Palissadenzellen, 4 a (Fig. 111) Palissadenzellen von der Samenperipherie aus, 4 b (Fig. 111) Palissadenzellen vom Samenzentrum aus gesehen, 5 Testaschicht, 6 braune Farbstoffschicht, a Gefäßbündelstrang mit Spiralgefäßen, b Harzdrüse, c (Fig. 111) Atemhöhle, d (Fig. 111) Baumwollhaare.

Erzeugnisse aus den Baumwollesamen erhellt auf folgenden mittleren Untersuchungs-Ergebnissen:

Baumwollesamen:	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Stickstoff-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
	%	%	%	%	%	%
Nicht entschält	9,29	19,09	19,95	23,41	23,75	4,51
Entschält	8,28	29,55	27,23	24,07	4,62	7,25
Schalen	12,25	5,44	2,32	28,81	48,33	2,85
Wolle (Abfall vom Sieben)	8,46	13.67	13,06	20.86	40,36	3,59
Baumwollesamenkuchen bezw. Mehl:						
Unentschält	11,86	24,25	5,82	30,74	20,95	6,38
Faser- und schalenhaltig	8,76	43,66	14,20	20,84	5,38	7,06
Faser- und schalenfrei	8,22	47.75	14,85	20,42	3,51	5,25

[1]) Vergl. Deutsche Landw. Presse 1898, 25, No. 13.

Selbstverständlich sind diese Zahlen großen Schwankungen unterworfen; im allgemeinen schwankt der Gehalt an Protein + Fett bei den weniger sorgfältig von Schalen und Wolle gereinigten Baumwollesaatmehlen zwischen 54—58, bei den schalen- und faserfreien Mehlen dagegen zwischen 58—64 %. In der letzten Zeit

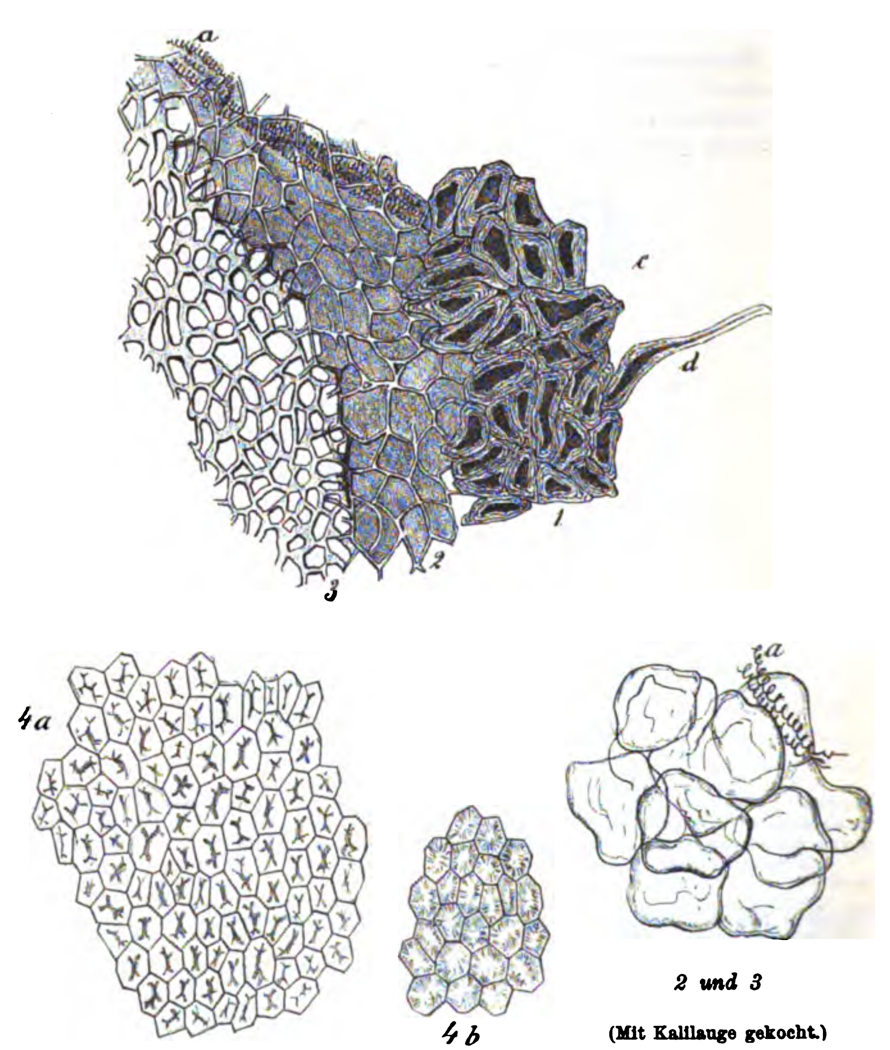
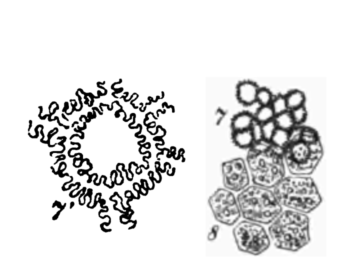


Fig. 111. Baumwollesamen. (Vergr. 200.)
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes (Fig. 110, S. 345).

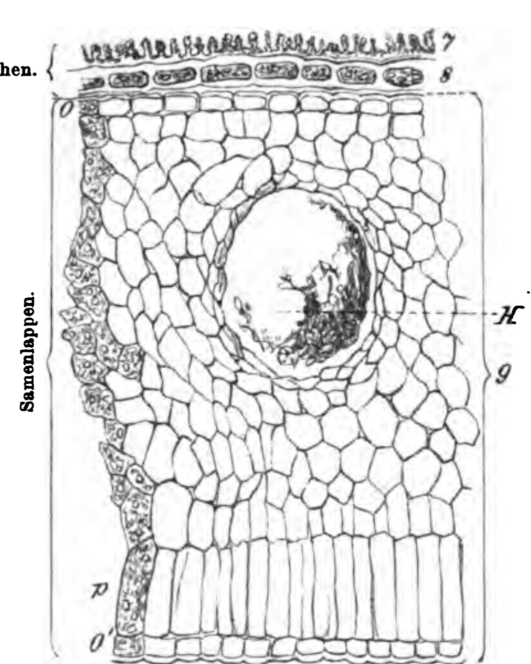
kommen die Baumwollesaatmehle auch stärker entfettet (mit 7—9 % Fett) in den Handel.

Verfälschungen des Baumwollesaatmehles mit Abfällen fremden Ursprungs kommen wohl kaum vor, dagegen ist der Zusatz der eigenen Abfälle (Schalen, Wolle), die früher zur Feuerung, Düngung oder Papierbereitung benutzt wurden, nachdem sie fein gemahlen sind, zu Baumwollesaatmehl neuerdings versucht worden.

Mehr aber als über Verfälschungen wird über häufige schädliche, ja tödliche Wirkungen des Baumwollesaatmehles Klage geführt. Am empfindlichsten sind junge und tragende Tiere sowie Schafe gegen Baumwollesaatmehl; auf alle Fälle empfiehlt es sich, dasselbe trocken und zunächst nur in kleinen Gaben zu verfüttern, die für 500 kg Lebendgewicht auf höchstens 2 kg im Tage gesteigert werden dürfen. Über die Ursache der giftigen Wirkung des Baumwollesaatmehles ist bis jetzt nichts bekannt; pathogene oder gifterzeugende Bakterien konnten bis jetzt ebensowenig wie giftige Stoffe als solche aufgefunden werden. Vielfach neigt man der Ansicht zu, daß das Baumwollesaatmehl nur indirekt giftig wirkt, nämlich bei solchen



Flächenansichten der Zellen des seidenglänzenden grauen Häutchens 7 und 8. 7' eine Fransenzelle, 800-mal vergrößert.



Querschnitt durch die Spitze eines Samenlappens und durch das graue Häutchen.

Fig. 112. Baumwollesamen. Nach C. Böhmer.

7 Fransenzellen, 8 Endosperm, 9 Keimlappen, an der linken Seite mit Aleuronkörnern und Öltröpfchen gefüllte Zellen. o Oberhaut der Außen-, o' der Innenseite, p Prismenzellen, H Harzdrüse mit etwas Sekret.

Tieren, bei denen infolge Unvollkommenheit oder Störung des Verdauungsvermögens die Proteinstoffe des beigefütterten Baumwollesaatmehles nicht durch die regelrecht für gewöhnlich abgesonderten Verdauungsenzyme peptonisiert und aufgenommen werden, sondern bei denen solche im Verdauungskanal vorhandene Bakterien die Oberhand gewinnen, welche aus den Proteinstoffen des Baumwollesaatmehles giftige Stoffe (Ptomaïne) erzeugen und auf diese Weise giftige Wirkungen hervorrufen. In der Tat hat man in Baumwollesaatmehl als solchem Cholin und Betaïn gefunden, die an sich zwar nicht giftig sind, von denen aber das Cholin durch Oxydation leicht in das giftige Muskarin oder durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser leicht in das giftige Neurin übergehen kann.

Der Samen der Baumwollestaude besteht aus der Samenschale, dem seidenglänzenden Häutchen und dem Keimling. Wenngleich die Samen vor der

Entölung geschält werden, so gelangen doch selbst bei dem sorgfältig gereinigten Baumwollesaatmehl stets einzelne Schalentrümmer mit in das Mehl und diese sind für den mikroskopischen Nachweis besonders wertvoll.

1. Die Samenschale. Die Samenschale besteht aus 6 Zellschichten (vergl. Fig. 110, S. 345). Die gelblichen, gegen Mazerationsflüssigkeiten äußerst widerstandsfähigen keulenförmigen Haarzellen (110 1 und Fig. 111 d) sind deutlich geschichtet, mit dunkelbraunem Inhalt gefüllt und erscheinen, durch Mazerationsmittel aufgehellt, in der Tangentialansicht polygonal, zuweilen im Kreise um einen gemeinsamen Mittelpunkt, die Atemhöhle, gruppiert. Mit ihnen innig verwachsen findet man die parenchymatische, mehrreihige schwarzbraune Farbstoffschicht mit Gefäßbündeln (2) und darunter die farblosen bezw. gelblichen verholzten Kubenzellen (3). Die säulenförmigen Palissaden (Prismenzellen) liegen nach der Mazeration bündelweise nebeneinander und zeichnen sich durch starken Glanz, starke Verdickung des dünneren Endes und die gelben Punkte in $^2/_3$ ihrer Höhe, wo ein spaltenförmiges Lumen sichtbar wird, aus. In der Flächenansicht am Scheitelende zeigen die Prismen ein radial gestreiftes, sternförmig verzweigtes Lumen, am gegenüber befindlichen Basisende feine konzentrische Streifungen. Die weiteren Zellschichten 5 und 6 bieten wenig Eigenartiges.

2. Häutchen (Fig. 112, S. 347). Das zwischen der Testa und dem Keimling liegende graue Häutchen besteht aus zwei Zellschichten (7 und 8), von denen sich die obere, äußere (eine Art Perisperm) aus kennzeichnenden, sehr kleinen Fransenzellen (7), die untere aus in der Flächenansicht 5- bis 6-seitigen geradwandigen, mit Plasma gefüllten Endospermzellen zusammensetzt.

3. Keimling (Fig. 112, S. 347). Auch im Gewebe der Kotyledonen befinden sich eigenartige Bestandteile. Zwischen den polygonalen, an der Innenfläche der Keimlappen gestreckten Parenchymzellen liegen dunkle, schon mit der Lupe erkennbare Harzdrüsen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe auflösen.

Sesamsamen, Sesamum indicum *L.*

Die in Deutschland gangbaren Sesamkuchen werden durchweg aus dem weißen (indischen) Sesamsamen, Sesamum indicum *L.*, gewonnen, die braunvioletten bis schwärzlichen Sesamsamen, Sesamum orientale *L.*, finden nur vereinzelte Verwendung; die Preßkuchen der letzteren gelten als nicht so nahrhaft und sind nicht so gesucht, als die der ersteren Samen. Indes findet man in der hellen Saat stets kleinere Beimengungen der dunklen Saat. Die gemischte Saat enthält bis 50 % dunkle Körner. Diese Saaten (helle wie dunkle) enthalten z. T. aber noch vielerlei Unkrautsamen und auch Erde (Sand). A. Hebebrand[1]) konnte in dem Ausputz von gemischter Saat (mit 12 % dunklen Sesamsamen) 75 Arten, H. Kraut[1]) in solchem von Levantiner Saat 79 Arten Unkrautsamen nachweisen. Hebebrand fand in 100 g Ausputz aus Levantiner Saat u. a.: 5,3 g Panicum miliaceum, 1,2 g Papaver somniferum, 1,2 g Sinapis glauca und arvensis, 5,0 g Hafer, Roggen, Weizen, Gerste, 3,5 g verschiedene Samen, M. Klassert ferner 27,70—74,63 % Asche mit 10,00—57,10 % Sand. Wegen dieser Beimengungen wird die Sesamsaat vor dem Pressen erst sorgfältig gereinigt,[2]) darauf geschroten und in hydraulischen Pressen einem Druck von etwa 300 Atm. ausgesetzt. Die ausgepreßte Masse unterliegt noch zwei Nachpressungen, von denen die letzte unter Erwärmung auf 25—40°

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1899, **51**, 45.

[2]) In Sesamkuchen aus schlecht gereinigter Saat sind bis 15 % Sand gefunden worden.

vorgenommen wird. Die auf letztere Weise erhaltenen Öle sind selbstverständlich minderwertig. Das durch kaltes Pressen gewonnene Öl ist das feinste und ähnelt wegen seiner neutralen Beschaffenheit selbst dem Olivenöl im Geschmack.

Die Sesamkuchen werden mitunter mit Mohnkuchen verfälscht, indem man die beiden Samen gemischt preßt, um so einerseits dem als Speiseöl geschätzten Mohnöl das minderwertige Sesamöl, andererseits den gesuchteren Sesamkuchen die weniger beliebten Mohnkuchen beizumischen. Auch Raps- und Rizinuskuchen, Hirse-,

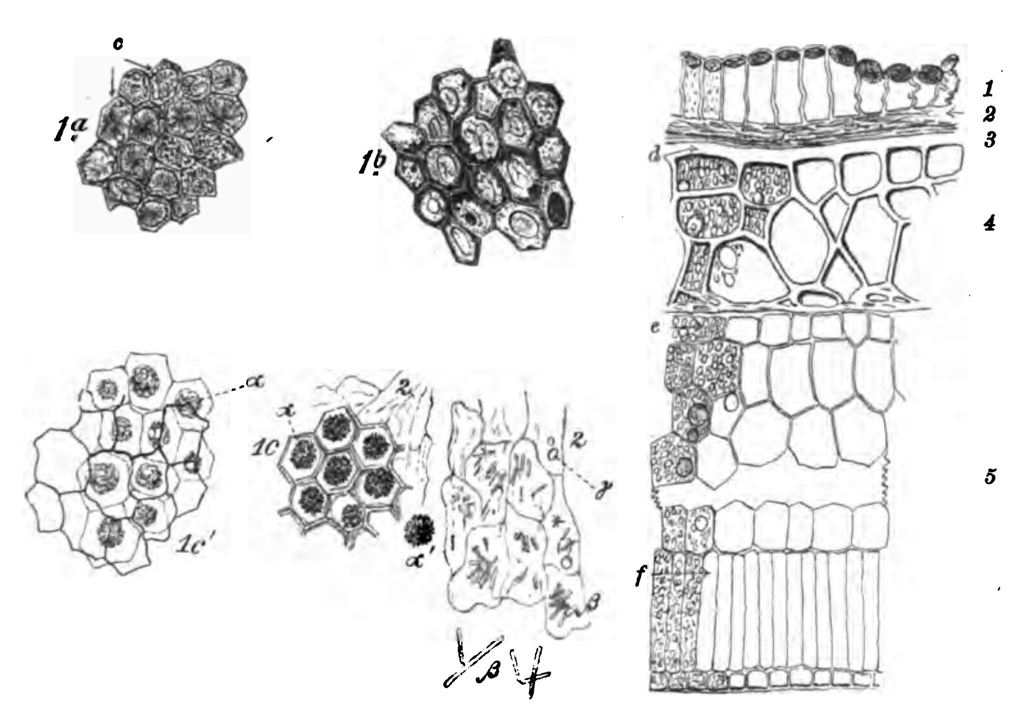


Fig. 113. Sesamsamen. Nach C. Böhmer.

Flächenansichten. (Vergr. 200.)
1a Tangentialansicht der Epidermiszellen des weißen, 1b des schwarzen Sesam, bei c Proteinkörner und Drusen, Calciumoxalat führend, 1c dieselben Zellen nach Behandlung mit verdünnter Lauge, bei c′ mit dem Basisende nach oben gewendet, 2 subepidermale Parenchymschicht, α Calciumoxalat-Drusen, β desgl. Nadeln, γ Fetttröpfchen.

Samenschale, Querschnitt. (Vergr. 200.)
1 mit braunem bezw. schwarzem Farbstoff gefüllte Epidermiszellen, 2 und 3 darunter liegendes farbloses Parenchym, 4 mit Proteinkörnern und Fett angefülltes, dickwandiges Parenchym des Endosperms, bei d gequollen, 5 zartwandiges Parenchym der Keimlappen, bei e kubische, bei f prismatische Zellen.

Reisspelzen, Getreideausputz, Erdnußschalen sind vereinzelt in den Sesamkuchen gefunden worden.

Sehr häufig indes finden sich in den Sesamkuchen zahlreiche Schimmelsporen (besonders eine eigenartige Monilia-Art), Bazillen und Stäbchenbakterien. Das Fett der Sesamkuchen enthält durchweg viel freie Fettsäuren.

Für die mikroskopische Untersuchung bezw. Feststellung der Sesamrückstände ist nur das dünne, parenchymatische Samenhäutchen mit den Oberhaut- und subepidermalen Zellen von Wert.

Keimlappen und Endosperm des Sesams bestehen aus einem wenig ausgeprägten Parenchym farbloser, teils zusammengepreßter, teils kubischer, teils prismatischer Zellen. Um das Samenhäutchen tunlichst und unverletzt zu erhalten, muß man die Sesamrückstände mit ganz verdünnter Essigsäure — nicht Mineralsäure — und ganz verdünnter Alkalilauge behandeln oder die Schalenteile in Chloralhydrat legen. Die Epidermis kennzeichnet sich in der Tangentialansicht durch die kugelförmigen, aus Körnchen oder konzentrisch strahlig geordneten Säulen von oxalsaurem Calcium bestehenden Einlagerungen der 5- bis 6-seitigen Zellen, deren zart poröse Membrane bei dem schwarzen Sesam von einem schwarzbraunen Inhalt umkleidet sind. Die Einlagerungen treten erst nach der Behandlung mit sehr verdünnter Essigsäure und Natronlauge deutlich hervor; sie müssen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, aber nicht von konzentrierter Essigsäure verschwinden.

Zur weiteren Feststellung der Sesamrückstände kann die Baudouinsche Reaktion des ausgezogenen Fettes mit Furfurol und Salzsäure dienen (vergl. unter Margarine).

Palmkerne, Elaeis guineensis *Jacq.*

Die Palmkernkuchen werden aus den Kernen der Steinfrucht der afrikanischen Ölpalme, Elaeis guineensis *Jacq.* und der schwarzsamigen Ölpalme, El. melanococca *Gaertn.* gewonnen. Das Fruchtfleisch der Palmfrucht liefert ebenfalls ungefähr 10 % eines stark gelbrot gefärbten Öles (Palmöl), welches meist schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem schmelzbutterähnlichen Fette erstarrt (Palmbutter); letzteres wird aber in den Erzeugungsländern der Ölpalme selbst gewonnen und verwendet; auch gelangen die entfetteten Rückstände nicht nach Europa. Die den Samenkern umhüllende Steinschale B (Fig. 114, S. 351) macht ungefähr $^4/_5$ vom Gesamtgewicht der Frucht aus; sie ist sehr rohfaserreich (etwa 70 %) und proteinarm (3 %); eine Vermischung der Preßrückstände des Kernes mit der Steinschale wird sich daher schon durch eine Bestimmung der Rohfaser zu erkennen geben, welche bei reinem Palmkernkuchen bezw. -mehl nur 18—23 % beträgt.

Die Palmkerne werden teils durch Pressen, teils durch chemische Extraktionsmittel entfettet; erstere Rückstände enthalten 7—11 % Fett, letztere nur 2—4 %; das Fett der letzteren Rückstände soll leichter ranzig werden, als das der Preßrückstände.

Als Verfälschungsmittel sind in den Palmkernrückständen die Abfälle der Steinnußverarbeitung (die Steinschale der Frucht von Phytelephas macrocarpa, auch vegetabilisches Elfenbein genannt) beobachtet; die Steinschale enthält neben wenig Fett (1—2 %) und wenig Protein (4—5 %) viel Rohfaser (70—75 %); manche Untersuchungen ergaben an letzterer allerdings weniger.

Ferner sind im Palmkernmehl auch Kapokmehl, der Rückstand der Samen des Wollbaumes (Bombax pentandrum *L.*), Abfälle von Hülsenfruchtmehl und Erdnußmehl gefunden. Die Samen zweier polynesischen Palmen, die Tahiti- und australische Wassernuß genannt, sind den Palmkernen auch in der mikroskopischen Struktur gleich. Unkrautsamen können in die Palmkernrückstände nur durch absichtlichen Zusatz gelangen. Dagegen findet man als wichtig für die mikroskopische Untersuchung in den Rückständen noch immer Trümmer der Steinschale, von der sich die Samenkerne nie vollständig befreien lassen.

Die äußerst widerstandsfähigen, porös verdickten, dunkelbraunen Steinzellen B' der den Kern umhüllenden Steinschale bewirken im Verein mit den mit dunkelbraunem Inhalt gefüllten Zellen (2) des Samens die Färbung der dunklen Teilchen, die man mit bloßem Auge in allen Palmkernmehlen antrifft. Ihr Vorkommen in

Gesellschaft mit den braungelben, getüpfelten, tangential gestreckten Zellen (1) läßt auf die Gegenwart von Rückständen der Palmkerne oder Kokosnüsse schließen. Genauere Entscheidung hierüber bringt die Struktur des Endosperms. Das Gewebe

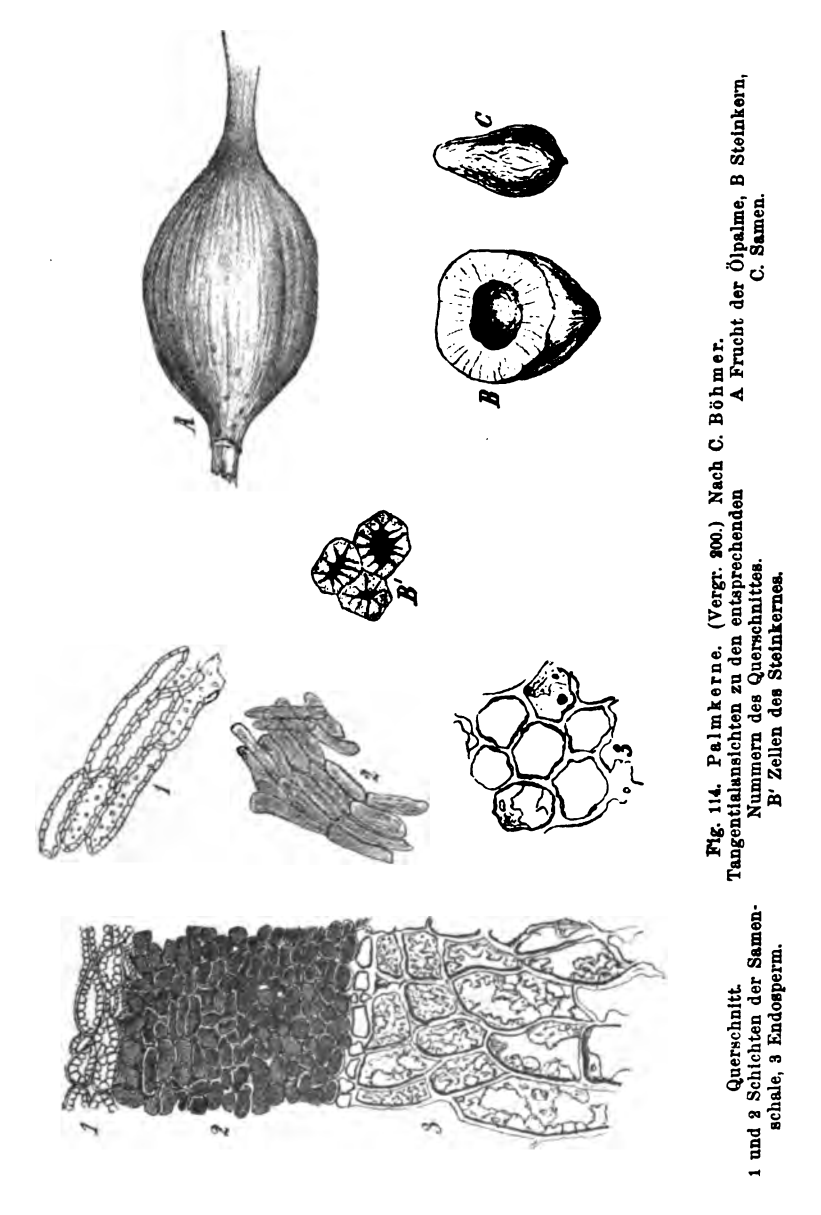


Fig. 114. Palmkerne. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer. A Frucht der Ölpalme, B Steinkern, C. Samen. Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. B' Zellen des Steinkernes. Querschnitt. 1 und 2 Schichten der Samenschale, 3 Endosperm.

desselben besteht aus knotig verdickten, 5 μ dicken, prismatischen, unter der Samenschale isodiametrischen Parenchymzellen, in denen man bei starker Vergrößerung deutliche Tüpfel beobachten kann; sie schließen viel Protein und Fett ein, Fettkristalle sind nur mit Schwierigkeit aufzufinden.

Kokosnuß, Cocos nucifera L.

Die Frucht der in allen Küstengebieten der Tropen, auf den Inseln des Stillen Ozeans usw. angebauten Kokospalme setzt sich aus 4 Teilen zusammen, die sämtlich

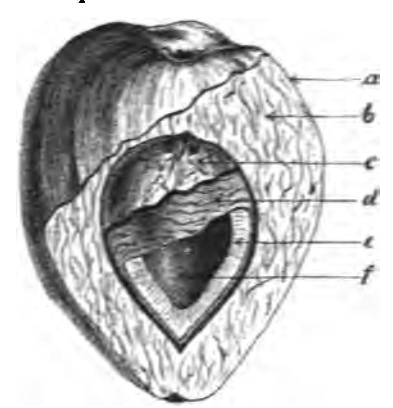


Fig. 115. Kokosnuß.
a äußere Fruchthaut, b Fruchtfleisch-Faserschicht, c innere Fruchtschale (Steinkern), d Samen, e Endosperm des Samens, f Höhlung (in der frischen Frucht mit Kokosmilch gefüllt).

eine Verwendung finden, nämlich aus etwa 30 % Faser, aus der Matten und sonstige Gegenstände angefertigt werden, aus etwa 20 % Steinschale, die zur Anfertigung

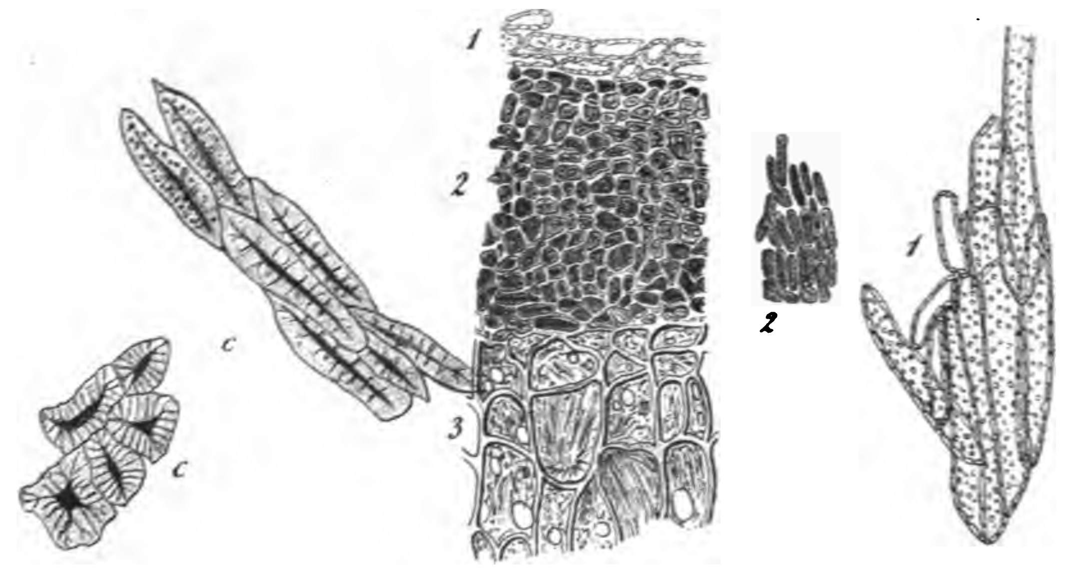


Fig. 116. Kokosnuß. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Flächenansichten. Querschnitt. Flächenansicht der Samenschale.
1 und 2 Schichten der Samenschale, 3 Endosperm, c Steinzellen.

von Gefäßen und Knöpfen dient, aus etwa 40 % Samen (Kopra oder Koppra, Albumen nebst Samenschale und Keimling), woraus das Fett und als Rückstand die Kokoskuchen gewonnen werden, und aus etwa 10 % Milch (im Innern des Samens),

die im Ursprungslande direkt als kühlendes Getränk genossen wird. Um die Faserschicht von den Steinkernen zu entfernen, wird die reife Frucht monatelang in Wasser geweicht, geklopft, gewaschen und der entfaserte Kern an der Sonne getrocknet. In diesem Zustande gelangt die Kokosnuß durchweg zur Ausfuhr. Die Steinschale läßt sich nur durch Zerschlagen mit Steinen oder Hammer oder durch Zersägen entfernen. Die von der Steinschale befreite Samenschale wird entweder an der Sonne (in den Tropen) oder künstlich getrocknet und dann in üblicher Weise entfettet.

Verfälschungen der entfetteten Rückstände sind ziemlich selten; vereinzelt sind Erdnußabfall und Steinnußmehl beobachtet. Jedoch wird das Fett der Kokoskuchen leicht ranzig; auch kommt mitunter havarierte Ware vor.

Die Zellstruktur der Kokosnuß (Fig. 116, S. 352) entspricht der der Palmkerne (Fig. 114, S. 351). Auch von dem Endokarp, der Steinschale, gelangen Reste mit in die Preßrückstände des Samens; das Gewebe der Steinschale setzt sich wie bei den Palmkernen aus langgestreckten, stark verdickten, von zahlreichen Porenkanälen durchzogenen Steinzellen zusammen, deren spaltenförmige Lumina mit braunem Inhalt erfüllt sind. Nur die Endospermzellen besitzen schwächer verdickte, etwa 3 μ dicke Zellwände gegenüber den Palmkernen und enthalten zwischen zahlreichen Proteinkörnern Bündel von Fettsäurekristallen.

Mohnsamen, Papaver somniferum *L.*

Der Mohnsamen hat je nach dem Ursprung sehr verschiedene Farbentöne; der ostindische sieht weiß bis bräunlich aus, der deutsche grau und blau, der russische bläulich, der türkische gelb und blau, der französische blau; aus dem Grunde sehen auch die Preßrückstände der Mohnkuchen bald hell bald dunkel aus. Im Südwesten Deutschlands hält man die dunklen Mohnkuchen für geeigneter zur Fütterung; die hellen (französischen bezw. indischen) Mohnkuchen sollen eine narkotische (einschläfernde) Wirkung besitzen. F. Mach[1]) konnte indes in denselben keine Opiumalkaloïde nachweisen; nur die Kapselfragmente, die sich in der ungereinigten Saat befinden, enthielten Narkotin (aber kein Morphin und Kodeïn). Außer der einschläfernden Wirkung schreibt man den Mohnkuchen auch zu, daß sie Bullen des Geschlechtstriebes verlustig machen. Am besten eignen sich die Mohnkuchen als Mastfutter für erwachsene Rinder.

Verfälschungen kommen bei Mohnkuchen kaum vor, weil sie wegen der geringen Nachfrage meistens zu den verhältnismäßig billigsten Kraftfuttermitteln gehören und daher selbst nicht selten zur Verfälschung anderer teuereren Futtermittel (auch der Gewürze) verwendet werden. Die ausländischen, besonders die ostindischen Mohnkuchen enthalten häufig Verunreinigungen aller Art und sind nicht selten stark verschimmelt.

Für die mikroskopische Untersuchung ist folgendes zu bemerken:

Über tafelförmigen, mit körnigem Inhalt gefüllten Epidermiszellen treten leistenförmige Erhebungen hervor, welche sich in geschlängelten Linien zu quadratischen Figuren vereinigen und die feine Äderung des Mohnsamens bewirken (M in Fig. 117, S. 354). Die Samenschale besteht aus 6 Schichten, von denen hauptsächlich die dritte und fünfte Schicht kennzeichnend sind. Die unter der Epidermis liegenden 4- bis 6-seitigen Parenchymzellen werden wegen ihres sandig-körnigen Inhaltes Kristallzellen genannt.

Die dritte Schicht wird von langgestreckten, farblosen oder braunen, fest ineinander gekeilten Zellen gebildet. Quer zu diesen liegen poröse, spindelförmig gestaltete Zellen. Die fünfte eigenartigste Schicht wird von netzig-porösen, bei den dunklen Samenvarietäten mit braunrotem Farbstoff gefüllten, polygonalen Tafelzellen

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1902, 57, 419.

gebildet, welche hier und da übereinander greifen und daselbst in der Tangentialansicht das Aussehen einer mehrreihigen Schicht besitzen. Die polyedrischen Zellen des Endosperms sind mit Fett und Aleuronkörnern gefüllt.



Mohnsamen, Querschnitt.
1—5 Samenschale. 6 und 7 Parenchym von Endosperm und Embryo.
1 Epidermis mit eigentümlichen Erhebungen. 2 Kristallzellen. 3 Faserzellen. 4 Spindelzellen.
5 Pigmentzellen. a Übereinander geschobene Zellen der Farbstoffschicht.

M Mohnsamen
Lupenbild.

Flächenansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 117. Mohnsamen. Vergr. 200., Nach C. Böhmer.

Da in den Rückständen des Mohnsamens stets Bruchstücke von den spröden — im feuchten Zustande zähen, schwammigen — Mohnkapseln vorkommen, so

kann auch deren Zellgewebe mit zur Feststellung der Rückstände dienen. Dasselbe besteht aus drei Schichten, nämlich: 1. der kleinzelligen, stark porös verdickten Außenepidermis, deren Zellen mit gelblich bis braun gefärbtem Inhalt gefüllt und in der Flächenansicht polygonal sind; 2. der dicken, großmaschigen, von zahlreichen Gefäßsträngen durchsetzten Mittelschicht; 3. der stark verdickten inneren Epidermis (inneren Oberhaut), deren Zellen tangential gestreckt, schwach wellig gebogen sind, durch Kochen mit Lauge schleimig aufquellen und zwischen denen vereinzelt kleine Spaltöffnungszellen liegen.

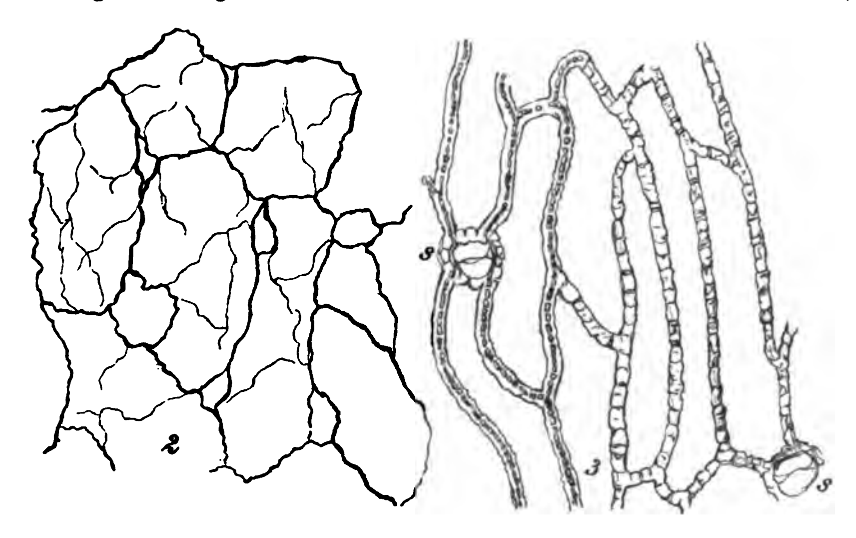




Fig. 118. Mohnkapsel. Nach C. Böhmer.
1 Oberhaut, 2 Mittelschicht, 3 innere Oberhaut mit Spaltöffnungszellen, s linke Hälfte mit Lauge verquollen, rechte Hälfte mit Wasser aufgekocht.

Sonnenblumenkerne, Helianthus annuus *L.*

Die Sonnenblumenkerne (Früchtchen) bestehen zu 40—55% (rund 50%) aus dem Fruchtgehäuse, Fruchtschalen (Perikarp) und zu 60—45% (rund 50%) Samenkernen. Für die Ölgewinnung werden die Fruchtschalen entweder durch einfache Quetschmühlen und Sieben oder besser[1]) auf einem Spitzgang, ähnlich wie bei der Entschälung der Hirse, entfernt und aus den entschälten Samenkernen in üblicher Weise das Öl gewonnen. Die Zusammensetzung der Teile der Frucht ist folgende:

Sonnenblume:	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Ganze Frucht . . .	7,15%	14,95%	29,11%	16,82%	28,65%	3,32%
Samenkerne . . .	4,13 „	24,55 „	49,65 „	14,86 „	3,16 „	3,75 „
Schalen	9,56 „	6,04 „	6,44 „	22,88 „	52,87 „	2,21 „
Kuchen (entschält) .	9,94 „	34,66 „	14,53 „	22,29 „	12,60 „	6.68 „

[1]) Vergl. Th. Kosutany, Landw. Versuchs-Stationen 1893, **43**, 255, und R. Windisch, ebenda 1902, **57**, 305.

Die Preßrückstände der Kerne der Sonnenblume sind meistens sehr dicht und daher sehr haltbar. Sie geben mit kochendem Wasser eine schleimige ölige Masse, welche die diätetische Wirkung des Leinsamenschleimes besitzen soll; nach Dammann sollen sie mitunter Opium-ähnliche Alkaloïde enthalten, welche betäubend wirken. Der Futterwert der Sonnenblumenkernkuchen hängt wesentlich von ihrem Gehalt an Schalen ab, denn diese beeinträchtigen wegen ihrer holzigen Beschaffenheit die Ausnutzung und wegen ihres Gerbstoffgehaltes die Schmackhaftigkeit. Den Gehalt an Schalen kann man aus dem Gehalt an Rohfaser ermessen;

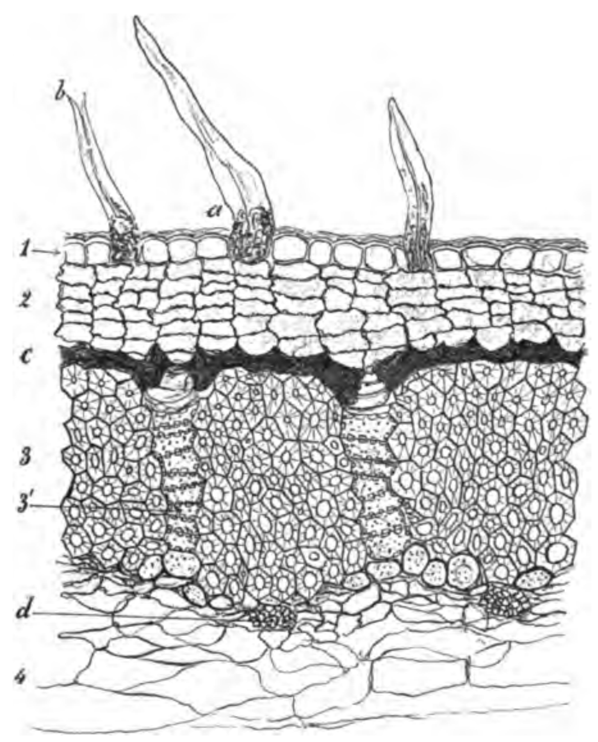


Fig. 119. Sonnenblumenkerne. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Querschnitt. 1 Epidermis, a Haare derselben bei b gepaart, 2 subepidermale Parenchymschicht, 3 Sklerenchymbündel, 3' Markstrahlen ähnliches Gewebe, c pechartiger Farbstoff, 4 dünnwandiges Parenchym, d Gefäßbündel.

letzterer soll nur 10—15% betragen. Eigentliche Verfälschungen sind bei diesen Ölkuchen kaum beobachtet; als zufällig beigemengte fremde Samen werden genannt: Raps, Rübsen, Senfarten und Leinsamen mit seinen Begleitern.

Die Zellstruktur der Sonnenblumensamen ähnelt sehr derjenigen der Madia- und Nigersamen. Die Fruchtschale der Sonnenblumenkerne erkennt man an der farbigen, mit zahlreichen einzelligen, gewöhnlich zu Paaren nebeneinanderstehenden Haaren besetzten Epidermis. Im porösen Parenchym (2) befindet sich ein pechartiger Farbstoff, durch welchen in der Flächenansicht die Sklerenchymbündel schildpattähnlich hervorleuchten. Im Innenparenchym lagern Bast- und Holzzellen sowie Spiralgefässe führende Gefäßbündel.

Handelt es sich um fruchtschalenfreie (Mehl-) Rückstände, so lassen sich dieselben an dem von Spiralgefäßbündeln (e) durchsetzten Schwammparenchym (5 und 6) erkennen.

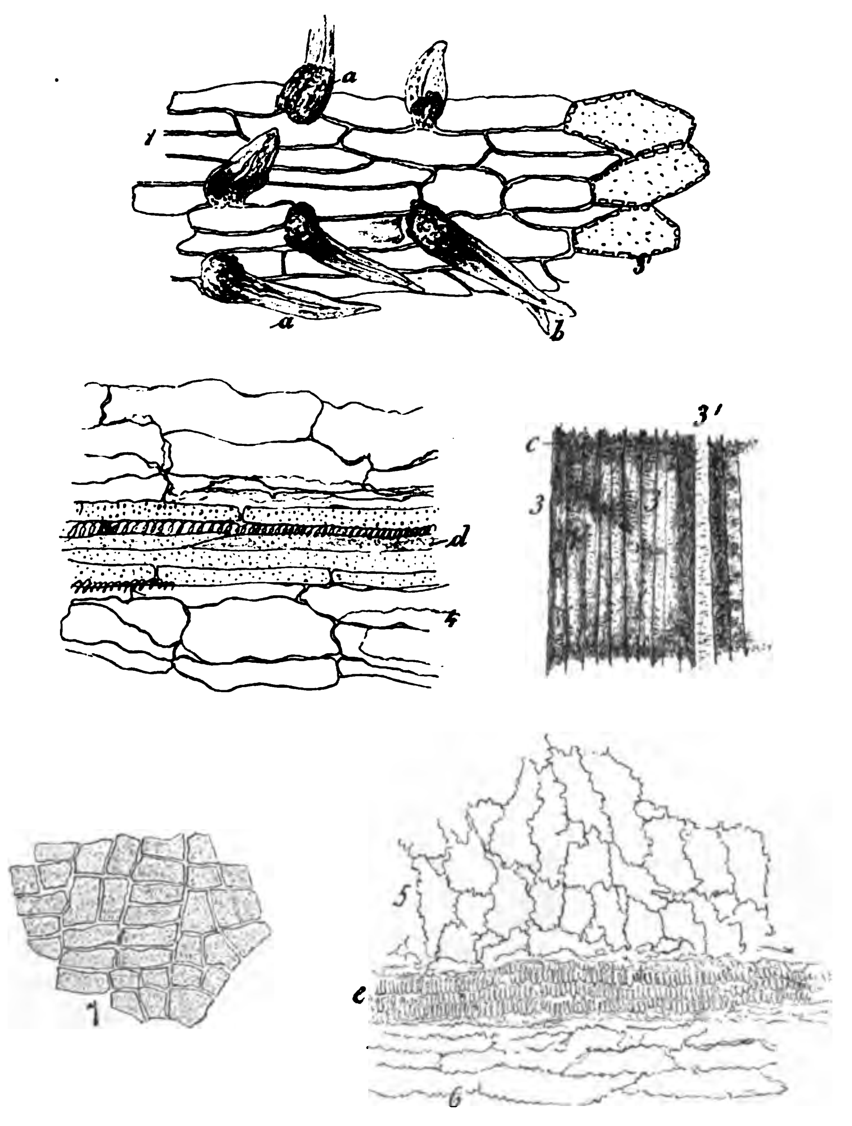


Fig. 120. Sonnenblumenkerne. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
No. 5 und 6 Schichten der Samenschale, e Gefäßbündel derselben, 7 polygonale Endospermzellen.

Hanfsamen, Cannabis sativa *L.*

Die Hanfsamen pflegen vor dem Pressen mehr oder weniger stark geröstet zu werden, wodurch sie ein dunkles, mitunter verkohltes Aussehen annehmen. Auch sind sie leichter und mehr als andere Ölkuchen dem Verschimmeln ausgesetzt.

A. Lemcke[1]) fand unter den Schimmelarten vorwiegend Penicillium crustaceum *L.*, seltener Mucor mucedo *L.* und Aspergillus flavescens, Aspergillus niger, Mucor spinosus, bei starker Verschimmelung Phycomyces nitens, in 2 Fällen auch Thamnidium elegans *Link*. Vielleicht verursachen die Hanfkuchen vorwiegend wegen ihrer schimmeligen Beschaffenheit Durchfall, Abortus, schlechten Buttergeschmack usw.

Auch schreibt man den Hanfkuchen nach andauernder und starker Verfütterung erschlaffende und narkotische Wirkungen zu. Sie sollen daher nicht an Zucht- und Jungvieh, sondern nur an Mastvieh und zwar zu höchstens 1,0 kg für 500 kg Lebendgewicht verfüttert werden.

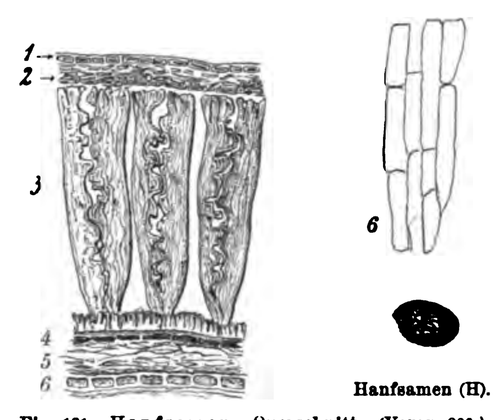


Fig. 121. Hanfsamen. Querschnitt. (Vergr. 200.)
1 Epidermis, 2 Gefäßbündelschicht, 3 Palissaden } der Fruchtschale,
4, 5 und 6 darunter liegende Schichten der Samenschale und des Endosperms.

Weil die Hanfkörner vor dem Entölen nicht geschält werden,

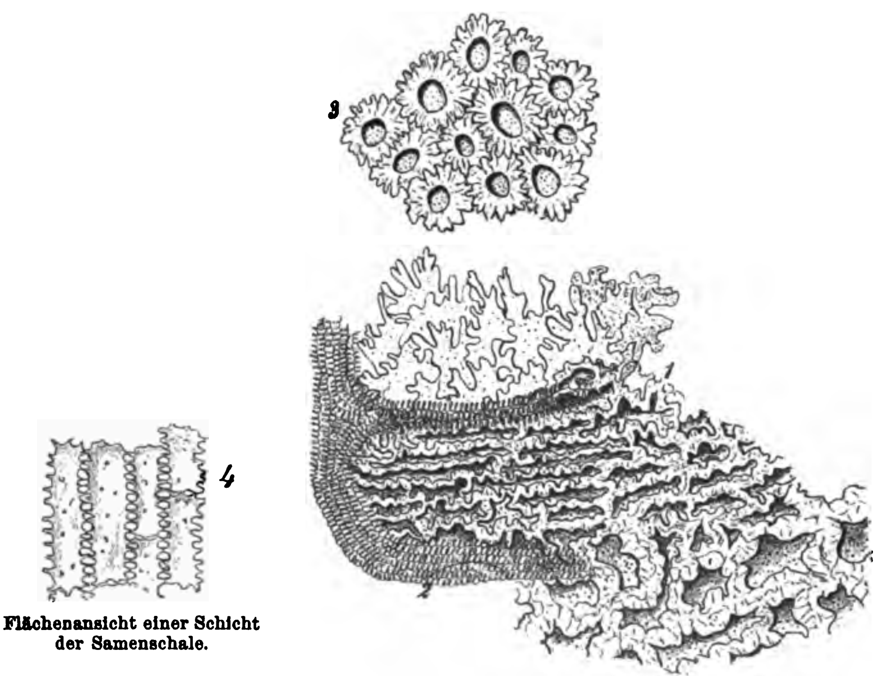


Fig. 122. Hanfsamen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Flächenansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

so enthalten die Hanfkuchen durchweg viel Rohfaser, nämlich 20—25 %, neben 28—33 % Protein und 8,0—15,0 % Fett.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1901, 55, 161.

Als Verunreinigungen kommen nicht selten Unkrautsamen aller Art und Sand (0,5—1,5 % und mehr), auch kommen Mischkuchen im Handel vor, bestehend aus Mischungen von Hanf-, Dotter-, Raps-, Senf- und Sonnenblumensamen.

Für die mikroskopische Untersuchung der Hanfsamenrückstände ist zu berücksichtigen, daß die graubraune, netzadrige Fruchtschale in den Rückständen verbleibt und in den Zellschichten 1, 2, 3 und 4 kennzeichnende Merkmale besitzt. Die Oberhaut besteht aus gebuchtet sternförmigen, mehr oder weniger stark verdickten, farblosen, hornartig erhärteten Zellen, die von zahlreichen feinen Poren durchsetzt sind und mit ihren Ausbuchtungen polypenartig ineinandergreifen. Auf ihrer Unterseite liegen in einem chlorophyllhaltigen Parenchym zahlreiche Spiralgefäßbündel, welche die feine, mit bloßem Auge bemerkbare Äderung der Schale bewirken (Fig. 121). Die Palissaden (3) sind im Querschnitt knotig verdickt, zeigen deutliche Schichtung und erscheinen in der Oberflächenansicht nach genügender Mazeration sternförmig mit kreisrundem Lumen; ihre zahnförmigen Ausbuchtungen greifen kammradartig ineinander. Ganz ähnliche Zellen besitzen gewisse Knötericharten und andere Samen; man muß deshalb zur Diagnose auch die chlorophyllhaltigen, porösen Zellen (4) des Samenhäutchens zu Rate ziehen, welche in der Flächenansicht reihenweise nebeneinander liegen und zahnförmig begrenzt sind. Der unter dem Samenhäutchen liegende weiße, aus zwei großen Samenlappen nebst Würzelchen und Knöspchen bestehende Kern ist stärkefrei.

Candlenuß, Aleurites triloba *Forst.*

(Siehe Fig. 123, S. 360.)

Die Rückstände der Candlenuß oder Bankulnuß, der fleischigen Kapselfrucht von Aleurites triloba *F.*, welche kalt (zu Speiseöl) oder warm (zu Brennöl usw.) gepreßt wird, kommen bei uns nur vereinzelt im Handel vor. Da das Öl purgierende Wirkungen besitzt, so ist von den Preßrückständen vielleicht das gleiche anzunehmen.

Candlenußrückstände werden aus geschälten Nüssen hergestellt, jedoch pflegen darin wie in den Palmkern- und Kokosnußkuchen auch Reste der den Kern umgebenden Steinschale vorzukommen. Dieselbe ist etwa 3—4-mal dicker als die darunter liegenden Schichten und besteht aus steinharten, schmalen, radial gestellten Palissaden mit leistenförmigen Verdickungen. In dem Parenchym der Samenschale heben sich die großen, netzförmig durchbohrten Kugelzellen mit Drusen von Calciumoxalat hervor. Zwischen ihnen und den polyedrischen, mit Proteinkörnern, Fett und Kristalloïden gefüllten Zellen (4) liegt ein zusammengepreßtes, Gefäßbündel führendes Parenchym.

Nigersamen, Guizotia oleifera *L.*

Die Preßrückstände des Niger- oder Ramtillasamens gleichen äußerlich alten Raps- oder Rübsenkuchen, mit denen sie auch gleiche chemische Zusammensetzung besitzen. Zur Unterscheidung können jedoch die lamellenartigen, violett-schwarzen Teile der Samenschale dienen, welche auch in den Preßkuchen auffallen. Die Nigerkuchen werden bei uns bis jetzt nur vereinzelt zur Verfütterung verwendet.

Die Zellschichten des Nigersamens besitzen unter den gebräuchlichen Sämereien nur Ähnlichkeit mit denen der Madie- und Sonnenblumensamen. Dem Nigersamen eigentümlich sind die haarlosen, tangential in der Längsrichtung desselben gestreckten, mit violettrotem oder rötlich-gelbem Farbstoff gefüllten Epidermiszellen, welche sich scharf von den gleichartigen porösen Zellen der Madiefruchtschale

unterscheiden. Die Sklerenchymbündel der 3. Schicht setzen sich aus äußerst englumigen Zellen zusammen und geben der Fruchtschale unter dem Farbstoff der

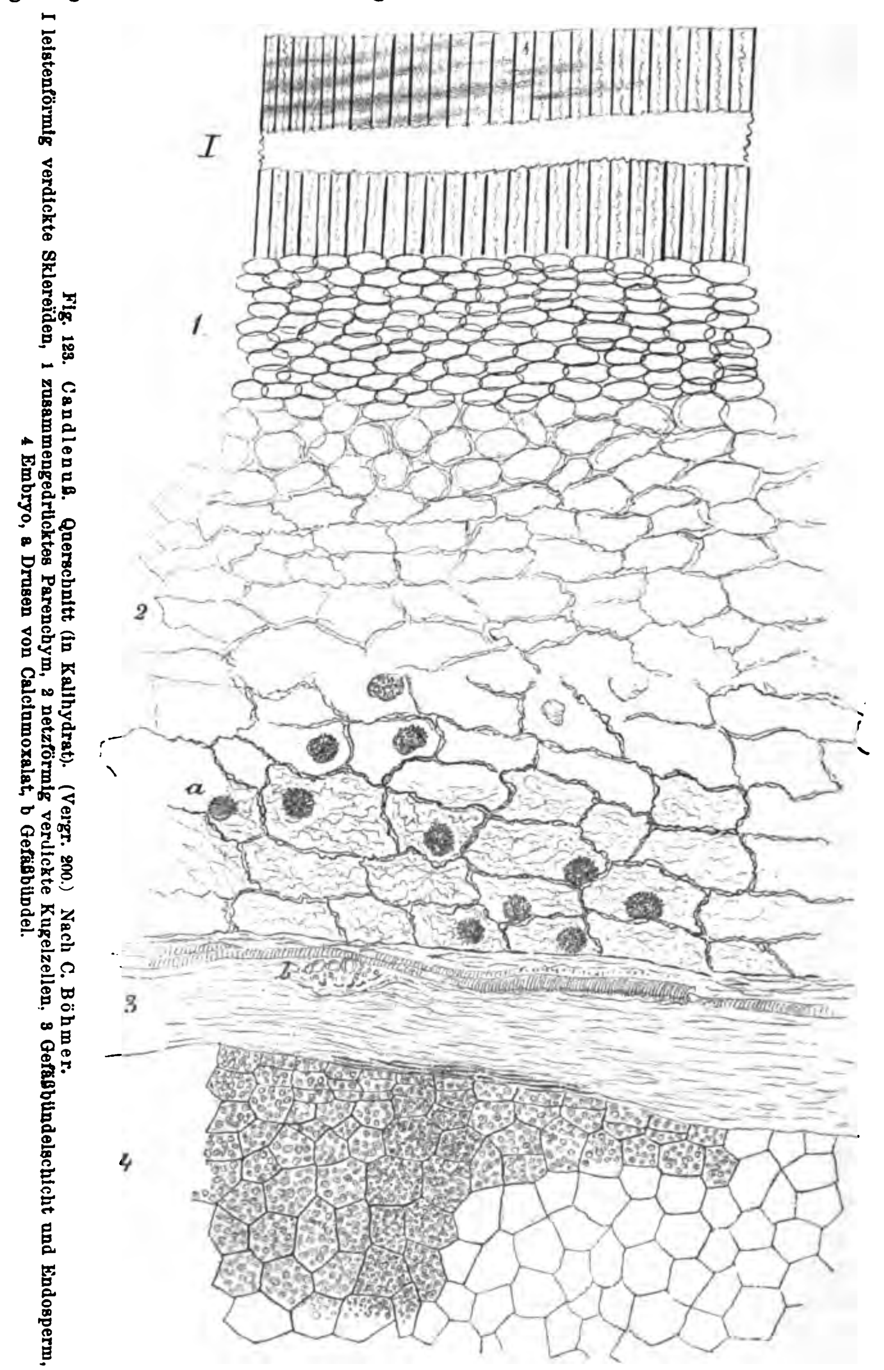
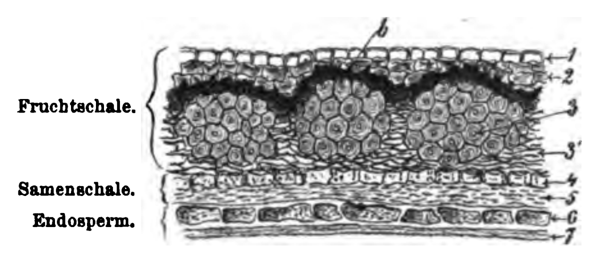
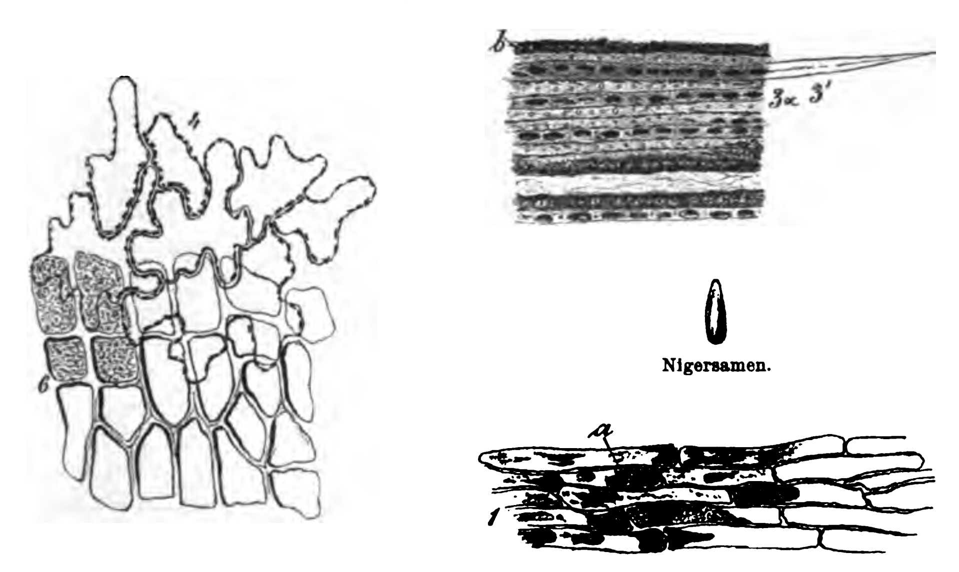


Fig. 123. Candlenuß. Querschnitt (in Kalihydrat). (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
I leistenförmig verdickte Sklereiden, 1 zusammengedrücktes Parenchym, 2 netzförmig verdickte Kugelzellen, 3 Gefäßbündelschicht und Endosperm, 4 Embryo, a Drusen von Calciumoxalat, b Gefäßbündel.

darüber liegenden Parenchymzellen in der Flächenansicht ein schildpattähnliches Aussehen. In fruchtschalenfreien Rückständen lassen sich die Nigersamen durch die rosenkranzförmig verdickten Zellen (4) der Samenschale identifizieren, welche in der Tangentialansicht ein gebuchtet sternförmiges Aussehen besitzen und in der



Nigersamen. Querschnitt. (Vergr. 200.)
1 Epidermis, 2 äußeres Parenchym, 3 Bastbündel, 3' Markstrahlen ähnlich eingelagertes Gewebe der Fruchtschale, 4 Epidermis der Samenschale, 5 Samenschale, 6 und 7 Endospermschichten.
a violettroter, b schwarzbrauner Farbstoff.



Flächenansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 124. Nigersamen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

Regel im Verein mit den meist 4-seitigen tafelförmigen Plasmazellen (6) des Endosperms zu sehen sind.

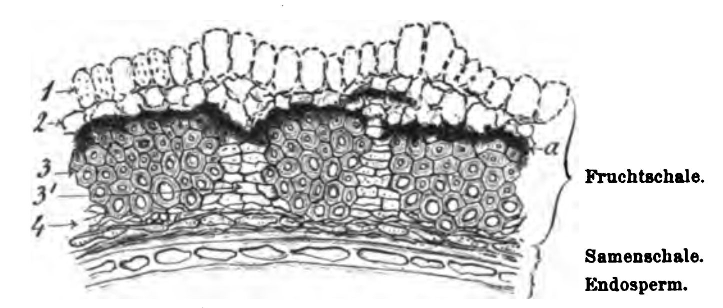
Ölmadie, Madia sativa *L.*

Die Preßrückstände der in Chile und Kalifornien einheimischen Ölmadie, die Madiekuchen, kommen bei uns nur ganz vereinzelt im Handel vor. Die Pflanze, welche versuchsweise auch in Deutschland angebaut worden ist, hat eine drusig-klebrige Beschaffenheit, riecht unangenehm und gilt im grünen Zustande als giftig.

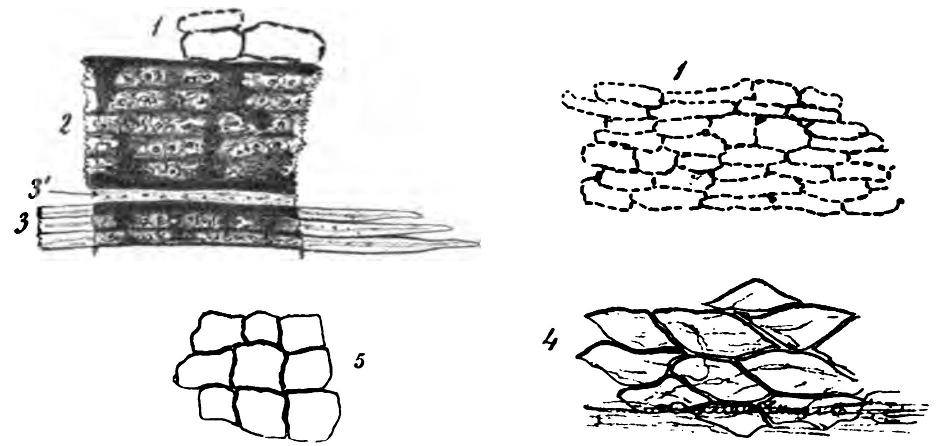
Unter eigenartigen, leeren, rosenkranzförmig verdickten Epidermiszellen liegen mehrere Reihen ähnlicher Parenchymzellen, von welchen die unteren einen

dunklen Farbstoff enthalten. Durch denselben leuchten in Tangentialansichten bei mazerierten Präparaten die verdickten Zellen der Sklerenchymbündel hindurch. Das darunter liegende Parenchym ist von kleinen Gefäßbündeln durchzogen.

Ein mehrschichtiges Parenchym, im peripherischen Teil des Samens, aus Tafelzellen bestehend, bildet die Samenschale. Im Endosperm liegen radial zusammengedrückte, protein- und fetthaltige Tafelzellen.



Ölmadie. Querschnitt. (Vergr. 200.)
1 Epidermis, 2 äußeres Parenchym, 3 Bastbündel, 3' Markstrahlen ähnlich verlaufendes poröses Parenchym, 4 Gefäßbündelschicht. a Farbstoff.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 125. Ölmadie. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

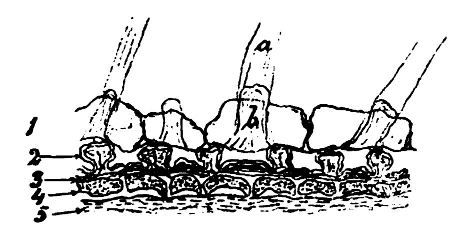
Leindottersamen, Camelina sativa *L.*

Leindotterkuchen kommen wegen des geringen Anbaues des Leindotters oder Dotters nur spärlich im Handel vor; man sagt ihnen nach, daß sie Abortus bewirken, der Milch und Butter einen Beigeschmack verleihen und von den Tieren ungern gefressen werden. Es kann aber sein, daß sie diese Eigenschaften einer Beimengung von gewissen Unkrautsamen verdanken.

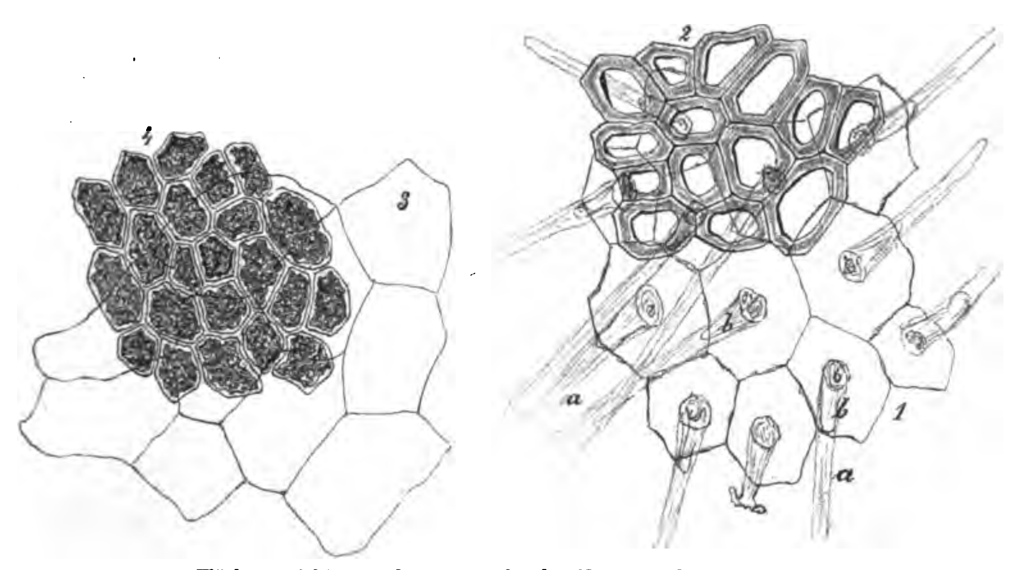
Leindotter wird wegen seiner schleimgebenden Epidermiszellen auch zur Verfälschung des Leinsamens verwendet, von dem er mikroskopisch jedoch sehr leicht durch die langen, schlauchförmigen Aufquellungen der das Lumen dieser Zellen umgebenden Membranen zu unterscheiden ist. Ferner sind kennzeichnend die nie-

drigen, braunen, in der Flächenansicht rähmchenartigen Zellen der sogenannten Stäbchenschicht (2) Fig. 126, welche häufig in der Mitte kugelige Schwellungen zeigen. Die Plasmazellen (4) sind farblos, mit Fett und Proteinkörnern gefüllt.

Kressensamen unterscheidet sich vom Leindotter durch die verkehrt stiefelförmigen Ausstülpungen der in Wasser aufquellenden Epidermis, im Innern der Ausstülpung fehlt die scharf begrenzte, kegelförmige Membran.



Leindottersamen. Querschnitt.
1 Epidermis, 2 Stäbchenschicht, 3 Farbstoffschicht, 4 äußere, 5 innere Endospermschicht, a schlauchförmige Quellung der Epidermis, b kegelförmige Innenmembran derselben.



Flächenansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 126. Leindottersamen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

Buchnuß, Fagus silvatica *L.*

In Bucheckern-reichen Jahren werden die Bucheckern außer als Kaffee-Ersatzmittel auch zur Ölgewinnung und die Rückstände hiervon zur Fütterung verwendet. Dieselben gelten zwar für Pferde, Maultiere und Esel als schädlich, sind aber in sonst gutem Zustande, besonders die Kuchen von geschälten Bucheckern, für Rinder, Schafe und Schweine unschädlich.

In dem anatomischen Bau der Buchnuß ist, abgesehen von der Fruchtschale, von diagnostischem Werte die Samenschale. Auf dieser treten an einzelnen Stellen Büschel von langen, dünnwandigen Haaren auf, die oft bandartig zusammengefallen sind und Stauchungen zeigen; auch kommen kurze, borstige Haare an den Kanten der Samen vor (Fig. 128, S. 364). Nach außen hin schließt die Samenschale mit einer ein-

zelligen Schicht tafelförmiger, ziemlich großer Zellen mit gelblichem Inhalt und verkorkten Wänden (Fig. 127) ab. Nach innen folgt parenchymatisches Gewebe, in welchem Gefäßbündelendigungen verlaufen. Diesem folgt weiter eine Schicht tafelförmiger Zellen mit stark lichtbrechenden, porös verdickten Wänden. Das

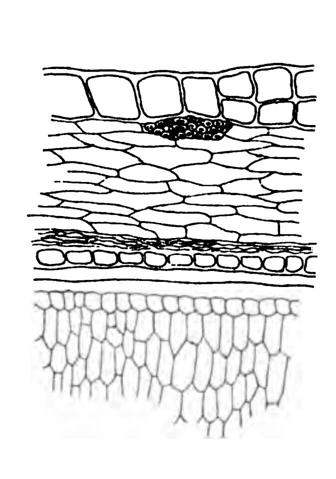


Fig. 127. Buchnuß. Samenschale. Nach Pfister. (Vergr. 220.)

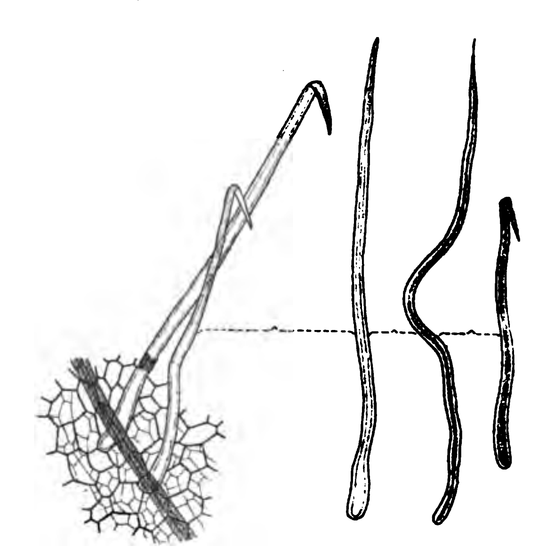


Fig. 128. Buchnuß. Haare. Nach Pfister. (Vergr. 770.)

sich hieran anschließende Kotyledonengewebe wird rings von einer einzelligen Schicht kleiner Zellen umgeben und besteht im übrigen aus dünnwandigem Palissaden-Parenchym, welches neben Fett und Protein geringe Mengen Stärke führt.

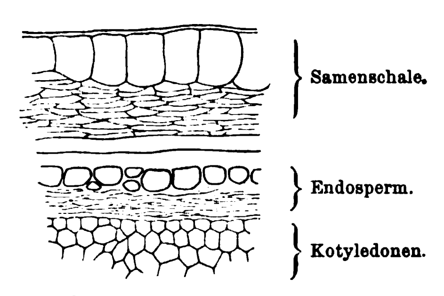


Fig. 129. Walnuß. Querschnitt. Nach Pfister. (Vergr. 200.)

Walnuß, Juglans regia *L.*

Die Kerne der Schalenfrucht des Walnußbaumes (Juglans regia *L.*) dienen mitunter ebenfalls zur Gewinnung von Öl und die Preßrückstände zur Fütterung. Letztere enthalten bittere Extraktivstoffe und eignen sich nicht zur Verfütterung an Milchvieh oder an Muttertiere.

Besonders kennzeichnend für die Walnuß ist die Testa des Samens, welche nach außen hin mit einer einzelligen, epidermalen Schicht abschließt, nach Art einer den Pflanzenkörper bedeckenden Epidermis. Dieselbe führt ebenso wie diese, wenn auch nicht in so reichem Maße, Spaltöffnungen mit verdickten Schließzellen (Fig. 131, S. 365). Dieser epidermalen Schicht folgt Schwammparenchym, in welchem Gefäßbündelendigungen fast stets zu erkennen sind. Den weitaus größten Teil des Gewebes nimmt der Keim ein, dessen mächtige Kotyledonen aus dünnwandigen, kleinen Zellen bestehen. Letztere führen Fett und Eiweiß, aber keine Stärke.

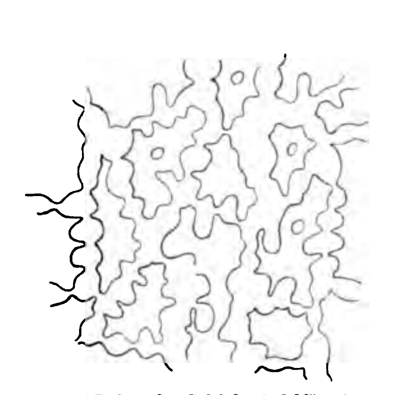


Fig. 130. Walnuß. Schicht tafelförmiger Zellen. Nach Pfister. (Vergr. 440.)

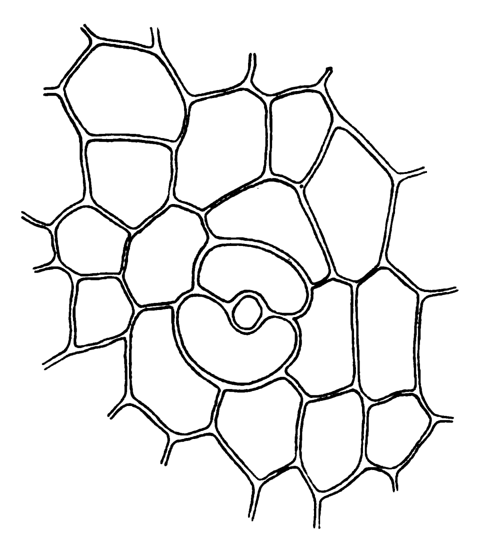


Fig. 131. Walnuß. Epidermis mit Spaltöffnungen, deren Schließzellen verdickt sind. Nach Pfister. (Vergr. 440.)

Anis, Pimpinella Anisum *L.*

Die von ätherischem Öl befreiten Destillationsrückstände der Früchte (Spalt- und Teilfrüchte) der Anispflanze (Pimpinella Anisum *L.*) werden sowohl für sich allein als auch im Gemenge mit anderen Futtermitteln zur Fütterung verwendet.

Wie für alle Umbelliferenfrüchte, so sind auch für die Anisfrüchte

Fig. 132. Anis. Striemen (o) bedeckt von quergestrecktem Parenchym der Fruchtschale (ep), rechts das Endothel der Striemen sichtbar. Nach J. Möller.

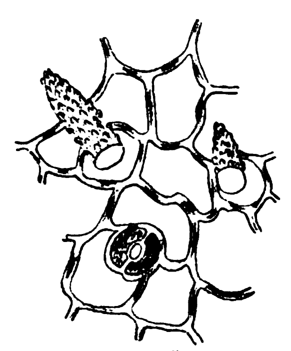


Fig. 133. Anis. Äußere Oberhaut in der Flächenansicht. Nach J. Möller.

kennzeichnend die in der Fruchtwand verlaufenden Ölstriemen (o Fig. 132) und das Endosperm. Für Pimpinella kommt noch als besonders kennzeichnend hinzu, daß die Epidermiszellen sehr häufig zu kleinen, einzelligen, warzigen Härchen ausgewachsen sind (Fig. 133, S. 365). In der auf die Epidermis folgenden Parenchymschicht, dem Mesokarp, verlaufen vertikal und zwar unter den Rippen die Gefäßbündel, unter den Tälchen die Ölstriemen. Letztere sind bei Pimpinella Anisum in großer Anzahl vorhanden, jedoch nicht sehr weitlumig. Dieselben anastomosieren zuweilen und sind von einem besonderen Bekleidungsgewebe, dem Endothel, umgeben (Fig. 133, S. 365).

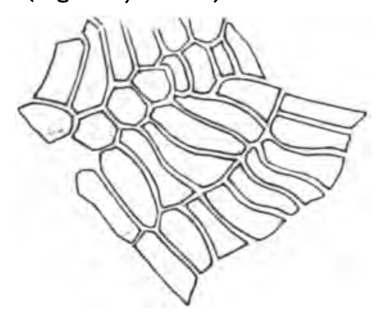


Fig. 134.
Anis. Innenepidermis.

Nach innen schließt die Fruchtwand mit einer einzelligen Schicht auffallend großlumiger Zellen als Innenepidermis (Fig. 134) ab.

Fenchel, Foeniculum officinale *All.*

Die von ätherischem Öl befreiten Rückstände vom Fenchel werden wie die von Anis verwendet.

Im Gegensatz zu Pimpinella Anisum durchzieht unter jedem Tälchen das Mesokarp nur ein großer, elliptischer Ölgang (Fig. 135).

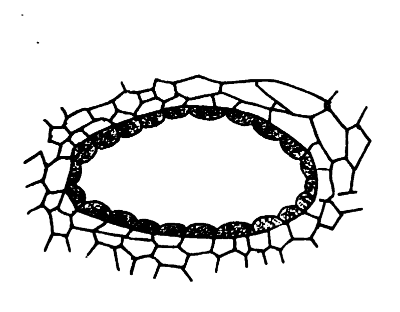


Fig. 135.
Fenchel nach Tschirch. Querschnitt durch eine Vitta.

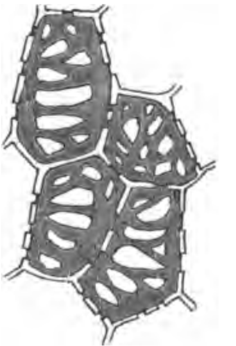


Fig. 136.
Fenchel nach Tschirch. Zellen aus der Fruchtschale mit Netzleistenverdickungen.

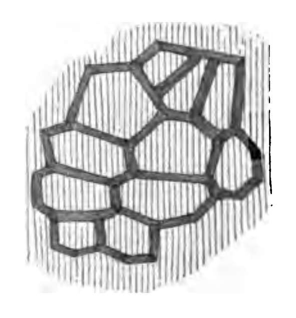


Fig. 137.
Fenchel nach Tschirch. Schematische Darstellung von innerer Oberhaut und Fruchtwandparenchym in Verbindung.

Die Epidermis zeigt nichts Auffallendes; sie ist einschichtig; Haarbildungen kommen nicht vor.

Das Parenchym des Mesokarps ist nicht überall von gleichmäßiger Beschaffenheit. Das um die Ölgänge gelegene ist zartwandig und tiefbraun gefärbt, während das die Gefäßbündel einschließende Parenchym derbwandig und farblos ist. Dasselbe ist durch ungewöhnlich breite Poren ausgezeichnet, welche in der Nähe der Gefäßbündel so nahe aneinander gerückt sind, daß die Zellen fast netzartig verdickt erscheinen (Fig. 136). Ferner ist für eine Differentialdiagnose die innere Oberhaut der Fruchtschale von großem Werte (Fig. 138, S. 367). Kennzeichnend für gemahlenen

Fenchel ist noch das sich darbietende Bild gitterförmiger Gewebspartien, die dadurch entstehen, daß Gewebsteile des Fruchtwandparenchyms mit der inneren Oberhaut in Verbindung geblieben sind (Fig. 137, S. 366).

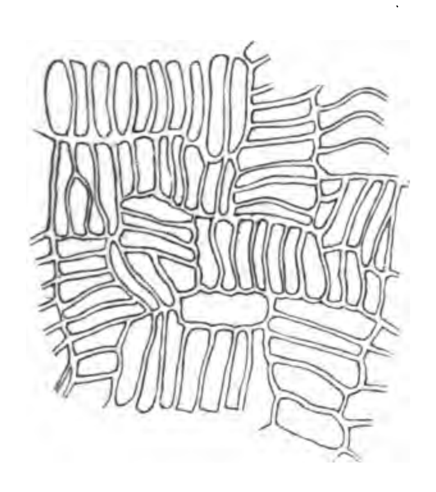


Fig. 138.
Fenchel nach J. Möller. Innere Oberhaut der Fruchtschale.

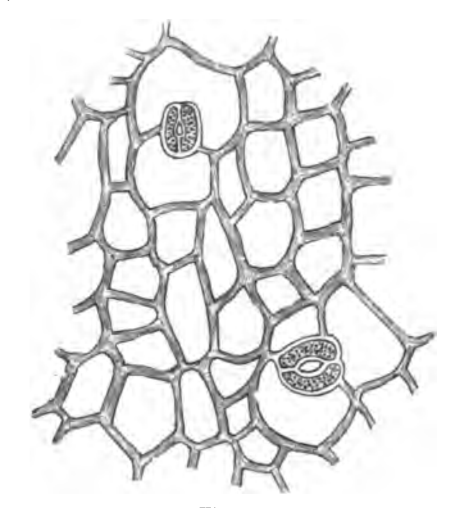


Fig. 139.
Fenchel nach J. Möller. Äußere Oberhaut mit Spaltöffnungen.

Kümmel, Carum Carvi *L.*

Für Kümmel, Carum Carvi, der in ähnlicher Weise wie Anis und Fenchel Verwendung findet, lassen sich ähnlich scharf ausgeprägte, durchgreifende Unterscheidungsmerkmale in der Struktur der Frucht nicht angeben, welche in zerkleinertem Zustande eine sichere Bestimmung zuließen.

Olivenkerne, Olea europaea *L.*

Die pflaumenartige Frucht des Ölbaumes, Olea europaea *L.*, enthält in ihrem Fruchtfleische das Öl, welches als Speiseöl die weitgehendste Verwendung findet.

Die Preßrückstände der Olivenkerne, welche nicht selten den Gewürzpulvern, namentlich dem Pfeffer zum Zweck der Verfälschung beigemengt werden, kommen auch wohl als Futtermittel, entweder als solches oder im Gemisch mit anderen Abfällen, in den Handel.

Die äußere Umhüllung der Olivenkerne besteht aus einer Steinschale mit anhaftenden Teilen des Fruchtfleisches, welches, mit der Steinschale verwachsen, sich nicht glatt von dieser ablösen läßt. Im Innern ist die Steinschale bekleidet mit einer Membran aus zarthäutigen Zellen, welche in Wasser farblos und undeutlich geschichtet, in Alkalien und Säuren gelb gefärbt erscheinen.

Da die Steinschale stets in größerer oder geringerer Menge in den Preßrückständen vorhanden ist und ihre Zellen am wenigsten die Gestalt verändern, bilden dieselben ein wertvolles Kennzeichen beim Nachweis der Olivenkerne.

Die Hauptmasse der Steinschale besteht aus kurzen, mannigfach gestalteten, von zahlreichen Porenkanälen durchzogenen Steinzellen (Fig. 140, S. 368).

An der Innenseite sind die Zellen gestreckt, flach und wenig verdickt.

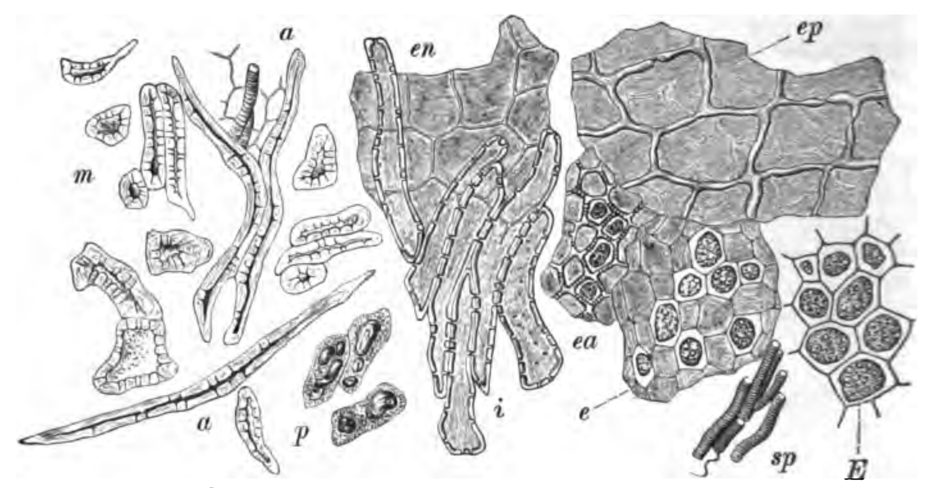


Fig. 140. Gewebselemente des Olivenkerns. Nach J. Möller. (Vergr. 160.) m Steinzellen aus der mittleren Schicht der Steinschale, a Faserzellen, welche die Gefäßbündel begleiten, i innere Steinzellen, darunter das Endothel en, p Zellen aus dem Fruchtfleisch, ep Oberhaut der Samenschale mit durchschimmerndem, braunem Parenchym, ea Außenschicht des Endosperms, E Gewebe der Keimblätter, e Embryonalgewebe, sp Spiroïden aus der Samenhaut.

Rizinussamen, Ricinus communis *L.*

Die Samen des Rizinus finden wegen ihrer abführenden und die Verdauungswerkzeuge reizenden Wirkung als Futtermittel keine Verwendung.

Dieselben bestehen aus 24 % Schale und 76 % Kern; letzterer enthält 45 bis 60 % fettes Öl, Ricinin, und einen glykosidähnlichen Körper, welcher ähnlich dem Amygdalin in Berührung mit Wasser die Entstehung eines widrig riechenden, giftigen Körpers von noch unbekannter Natur veranlaßt.

Die durch Pressen bis auf 10 % vom Öl befreiten Samen enthalten noch diejenigen Stoffe, welche die drastisch giftige Wirkung des Samens bedingen; denn man beobachtete, daß nach dem Verfüttern von rizinushaltigen Kraftfuttermitteln an Kühe sämtliche Individuen unter den Erscheinungen der Appetitlosigkeit, des Versagens der Milch, von Diarrhöe, vollständiger Apathie, gestörtem Bewußtsein und Krämpfen erkrankten.

Die Verfütterung von Rizinuskuchen führt nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen zu den schlimmsten Folgen und sollte verboten werden. Mitunter werden dieselben im gepreßten Zustande als Ölkuchen vorwiegend aus Südrußland angeboten und ist anzunehmen, daß sie entweder als solche oder mit anderen Ölkuchen vermischt Verwendung finden.

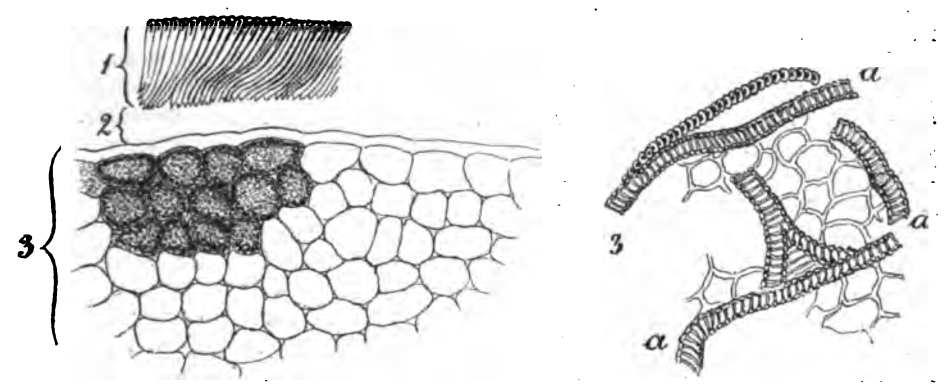
Die Preßkuchen von ungeschältem Rizinussamen sehen dunkelschwarz wie Nigerkuchen aus.

Das Zellgewebe der Rizinussamen zeichnet sich durch die radial gestellten Palissaden der Schale aus (vergl. Querschnitt 1), unter denen ein parenchymatisches, von zahlreichen derben Spiralgefäßen durchsetztes Gewebe liegt.

Nach dem Behandeln der Preßrückstände des Rizinus mit Salpetersäure und Kalilauge fallen besonders die langgestreckten, stark verdickten, im basalen Teil schmalen Zellen der Samenschale auf.

Dieselben sind verhältnismäßig lose miteinander verbunden, so daß sie in dem mikroskopischen Präparat zum Teil einzeln oder in Bündeln auftreten. Bei

stärkerer Vergrößerung erkennt man in den kolbig verdickten Enden ein sehr schmales Lumen und eine fein gezackte Begrenzung des oberen Teiles.



Rizinussamen. Querschnitt. (Vergr. 150).
1 Samenschale mit Palissaden, 2 Samenhaut fehlt, 3 Samenkern-Endosperm.

Rizinussamen. Parenchym des Samenkernes (3). Nach dem Behandeln mit Äther und Alkohol. a Spiralgefäße der Samenhaut.



Fig. 141. Rizinussamen.
Isolierte langgestreckte Zellen der Samenschale (1) nach Behandlung mit Äther und Kalilauge.
(Vergr. 150). (Vergr. 350).

Künstlich getrocknete Futtermittel.

(Biertreber, Schlempe, Diffusionsschnitzel, Kartoffeln und Kartoffelpülpe.)

Die Abfälle der Bier-, Branntwein-, Stärke- und Zucker-Herstellung werden jetzt vielfach sowie die Kartoffeln selbst vereinzelt künstlich getrocknet und im getrockneten bezw. wieder aufgequollenen Zustande zur Fütterung verwendet, weil sie im natürlichen Zustande entweder durch sauere Gärung sich leicht zersetzen (Treber und Schlempe) oder, wie die Kartoffeln, durch innere Zersetzungsvorgänge einen Verlust an Nährstoffen erleiden.

a) Getrocknete Treber.[1]) Sowohl die Brauerei- wie Brennereitreber werden der künstlichen Trocknung unterworfen. Die Trocknung beider Trebersorten (über den Unterschied vergl. S. 305) geschieht auf gleiche Weise. Entweder benutzt man die natürlichen Treber wie sie gewonnen werden, oder man preßt einen Teil des Wassers (etwa 30 %) vorher ab. Diese Flüssigkeit enthält bei neuen Pressen (mit noch engen Löchern) 1,5—2,0 Pfd., bei alten Pressen (mit weiteren Löchern) 3,0—4,0 Pfd. Nährbestandteile für 1 Ztr. Malzeinmaischung. Da aus 3 Ztr. Malzeinmaischung ungefähr 1 Ztr. Trockentreber gewonnen werden, so beträgt der Verlust an Trockenmasse durch das Pressen etwa 6 % bezw. 10 %. Früher — und auch jetzt noch vereinzelt in England — wurde das Trocknen durch direkte Feuergase, jetzt wird es durchweg durch Abdampf bei etwa 55° vorgenommen. Durch das letztere Trocknungsverfahren erleiden die Biertreber keine Einbuße in der Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit.

Die Brennereitreber werden bei dem sog. „Lufthefe- oder Lüftungsverfahren" erhalten, wobei man die Mutterhefe nicht direkt in die Maische, sondern in die von dieser abgetrennte, also treberfreie Würze überführt. Die Zusammensetzung der getrockneten Treber ist im Mittel mehrerer Untersuchungen etwa folgende:

Art der Treber:		Anzahl der Untersuchungen	Wasser %	Stickstoff-Substanz %	Fett %	Stickstoff-freie Extraktstoffe %	Rohfaser %	Asche %
Brauereitreber aus	Gerstenmalz	63	8,70	22,50	7,50	42,30	15,10	3,90
	Weizenmalz	13	8,75	25,40	8,63	40,65	13,52	3,05
Brennereitreber aus Gerstenmalz und	Mais	3	9,03	20,83	10,13	44,14	13,77	2,10
	Mais u. Roggen	3	5,23	21,53	10,30	44,84	15,43	2,67
	Mais u. Malzkeime	2	5,65	20,55	10,50	45,55	14,50	3,25
	Roggen u. Malzkeime	5	8,30	18,80	6,46	47,22	15,62	3,60

Große Unterschiede sind hiernach in der Zusammensetzung der einzelnen Trebersorten nicht vorhanden; die Weizen-Biertreber enthalten durchweg nur etwas mehr Protein und Fett (Ätherauszug) als die Gersten-Biertreber; bei den Brennereitrebern zeichnen sich die, welche unter Verwendung von Mais gewonnen werden, durch einen höheren Fett- und durchweg auch einen höheren Protein-Gehalt vor den unter Verwendung von Roggen an Stelle von Mais gewonnenen aus.

Gute Trockentreber sollen frei von brenzlichen und angebrannten, kohligen Teilen sein, sowie nur bis 12 % Wasser enthalten. Mitunter beobachtet man bei Trockentrebern einen stark saueren Geruch; wir fanden in solchen Proben bis zu 2,43 % freie Säuren, als Milchsäure berechnet. Die freie Säure kann wohl nur daher rühren, daß die Treber vor dem Trocknen längere Zeit gelagert haben und dabei in sauere Gärung übergegangen sind. Wenn die zur Trocknung verwendeten Heizgase mit den zu trocknenden Trebern in direkte Berührung kommen sollten, so können die Treber (und auch die folgenden getrockneten Futtermittel) geringe Mengen schweflige Säure bezw. Schwefelsäure aufnehmen.

Die Art der verwendeten Rohstoffe läßt sich nur durch eine mikroskopische Untersuchung feststellen (vergl. die einzelnen Getreidearten).[2])

[1]) Vergl. Th. Dietrich, Landw. Versuchs-Stationen 1901, 56, 207.

[2]) Wir beobachteten in einem Falle eine Verfälschung von Trockentrebern mit Reisspelzen, die angeblich den Brennereitrebern hier und da zugesetzt werden sollen, um die Treber leichter trocknen zu können. Um zu entscheiden, ob die vorhandenen Reisspelzen

b) Getrocknete Schlempen. Die bei der Stärke- und Branntwein-Herstellung gewonnenen Schlempen werden jetzt durchweg aus denselben Gründen wie die Treber eingetrocknet. Wegen des höheren Wassergehaltes der Schlempe geht indes hier ein Eindampfen dem Trocknen voraus. Denn bei der Schlempe ist eine vorherige Pressung bezw. Filtration behufs Entfernung eines großen Anteiles des Wassers nicht angängig, weil sie eine größere Menge in Wasser löslicher Nährstoffe enthält, als die Treber; die 70—80 % der Schlempe betragende Schlempe-Flüssigkeit enthält etwa 3 %, der 20—30 % ausmachende Treber-Anteil 20 % Trockensubstanz; bei Entfernung der Flüssigkeit gehen daher etwa 30—40 % der Nährstoffe, und zwar die am leichtesten verdaulichen Nährstoffe, verloren. Wenn dennoch eine Filtration oder Pressung vor dem Trocknen auch hier vorgenommen wird, so kann das nur durch den zu großen Kostenaufwand, der beim Miteintrocknen der Flüssigkeit entsteht, entschuldigt bezw. gerechtfertigt werden.

Die Zusammensetzung der Trocken-Schlempen muß naturgemäß den verwendeten Rohstoffen entsprechend verschieden sein und werden eine große Anzahl Rohstoffe, nämlich fast sämtliche Getreidearten, Kartoffeln, Melasse usw., für die Branntwein-Herstellung verwendet. Am umfangreichsten gelangen wohl die Kartoffeln zur Anwendung, indes wird deren Schlempe meist frisch verfüttert und bildet nur selten im getrockneten Zustande eine Handelsware. Meistens hat man es mit Schlempen aus Roggen und Mais bezw. aus einem Gemisch beider, selbstverständlich jedesmal unter Zusatz von Gerstenmalz, zu tun. Den Schlempen dieser Art mögen die bei der Stärke-Herstellung gewonnenen, ebenfalls Schlempe genannten Abfälle angeschlossen werden. Davon ist die Weizenschlempe in derselben Weise wie die Brennereischlempe getrocknet, die Reisschlempe (bezw. Reisabfall) dagegen nur gepreßt. Hiernach enthalten[1]) im Mittel:

Art der Schlempe:		Anzahl der Untersuchungen	Wasser %	Stickstoff-Substanz %	Fett %	Stickstoff-freie Extraktstoffe %	Rohfaser %	Asche %
Branntwein-Schlempen aus	Roggen	12	10,0[2])	22,70	5,40	47,10	8,90	5,90
	Mais	34	10,0	27,10	12,60	35,60	9,10	5,60
	Mais u. Roggen	19	10,0	25,44	12,18	33,86	14,39	4,15
	Kartoffeln	2	10,0	23,03	3,45	38,88	8,23	16,51
Stärkeabfall-Schlempen	Weizenschlempe	7	12,90	8,65	1,74	74,63	0,84	1,28
	Reispreßfutter	18	65,15	12,92	0,84	17,94	3,89	1,96
	Kartoffelpülpe	2	9,56	3,80	0,46	71,54	12,97	1,67

Selbstverständlich sind diese Zahlen großen Schwankungen unterworfen; so schwankt der Gehalt der Trockenmaisschlempe an Protein zwischen 18,0—39,0 %, an Fett zwischen 6,0—21,5 %. Im allgemeinen ist die Maistrockenschlempe oder ein Gemisch mit dieser protein- und fettreicher als Roggen- und andere Getreideschlempen; nur Reistrockenschlempe hat einen reichlich ebenso hohen Gehalt an

als solche zugesetzt sind oder von einer Miteinmaischung von Reis oder Reismehl herrühren, muß man vor allem auf das Vorkommen des Silberhäutchens (Fig. 77, S. 313) achten. Letzteres muß in größerer Menge vorhanden sein, wenn Reis oder Reismehl mitverwendet ist; es fehlt aber oder findet sich nur vereinzelt vor, wenn gemahlene Reisspelzen als solche den Trebern zugesetzt sind.

[1]) Vergl. Th. Dietrich, Landw. Versuchs-Stationen 1901, 56, 345.

[2]) Der besseren Übersicht wegen ist die Zusammensetzung auf 90 % Trockensubstanz umgerechnet. Der Wassergehalt kann von 5,0—15,0 % schwanken und beträgt durchweg 8—11 %.

Protein und Fett, nämlich nach 6 Proben im Mittel 38,0 % Protein und 15,5 % Fett. Man kann die chemische Zusammensetzung der Trocken- (lufttrocknen) Schlempe auch annähernd berechnen, wenn man die Menge und Zusammensetzung der angewendeten Rohstoffe, die Menge des gebildeten Alkohols und die der gewonnenen Schlempe kennt. Nach M. Märcker werden aus je 100 kg Maischrohstoffen gewonnen:

	Kartoffeln	Roggen	Mais
Lufttrockne Schlempe	10 kg	40 kg	45 kg.

Wenn man annimmt, daß auf je 1000 kg Roggen oder Mais 120 kg Gerste (Malz) eingemaischt werden und von dem eingemaischten Stärkemehl etwa 85 % vergären, so müßte unter Zugrundelegung einer Durchschnitts-Zusammensetzung der Rohstoffe die Roggen-Trockenschlempe (bei 10 % Wasser) 31,7 % Protein und 4,8 % Fett, die Mais-Trockenschlempe dagegen 25,3 % Protein und 11,8 % Fett enthalten. Die wirklichen Handelswaren pflegen aber bezüglich des Proteingehaltes sich durchweg umgekehrt zu verhalten. Ob dieser Unterschied mit der Art der Verarbeitung zusammenhängt, muß dahin gestellt bleiben; unwahrscheinlich ist dieses nicht, denn die Versuchs-Station Darmstadt fand z. B. in der Trockensubstanz:

	Protein	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Aus ganzer Schlempe	27,2 %	14,2 %	39,9 %	10,2 %	8,5 %.
Aus dem ungelösten Anteil der Schlempe	24,1 „	8,3 „	35,8 „	19,4 „	12,4 „

Im übrigen müssen an die Trockenschlempen dieselben Anforderungen gestellt werden, wie an die Trockentreber (S. 370).

Über die Mischbestandteile der Trockenschlempen kann ebenfalls nur die mikroskopische Untersuchung Aufschluß geben.

c) Getrocknete Kartoffeln, Kartoffelmehl. Man hat versucht, die Kartoffeln, die beim Aufbewahren 10 % und darüber an Substanz verlieren, im großen künstlich zu trocknen, um sie auf diese Weise auf längere Zeit für die Verfütterung verwenden zu können. Anscheinend scheitert das Verfahren daran, daß die Herstellungskosten sehr hoch sind und die getrockneten Kartoffeln nicht von allen Tieren genügend verdaut werden. Dagegen haben sich trockne Kartoffeldauerwaren für die menschliche Ernährung (auf Schiffen, in Festungen usw.) schon vielfach eingeführt. Das unter dem Namen „Kartoffelmehl“ im Handel vorkommende Kartoffel-Erzeugnis pflegt jedoch eine mehr oder weniger unreine Kartoffelstärke zu sein. Das Kartoffelmehl bezw. die Stärke wird vielfach den Nahrungsmittel-Dauerwaren zugesetzt; andererseits erfährt es selbst mitunter Zusätze von geringwertigeren Getreidemehlen, bezw. deren Stärke.

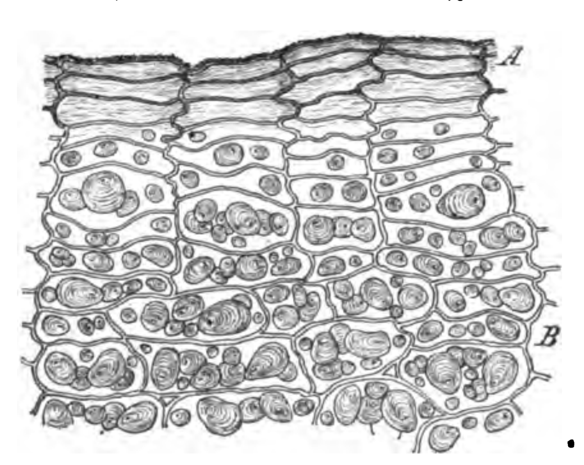


Fig. 142. Kartoffel. Querschnitt. (Vergr. 1:100.) Nach A. Bömer.

Für den Futtermittelhandel kommt auch die bei der Kartoffelspiritus-Bereitung abfallende getrocknete Kartoffelschlempe bezw. Pülpe in Betracht (siehe S. 258),

die für sich allein oder auch als Melasse-Träger zur Fütterung verwendet wird. Die getrockneten Kartoffeln haben folgende durchschnittliche Zusammensetzung: 9,65 % Wasser, 7,27 % Stickstoff-Substanz, 0,56 % Fett, 74,98 % stickstofffreie Extraktstoffe, 3,57 % Rohfaser und 3,97 % Asche. Über die Zusammensetzung von getrockneter Kartoffelschlempe und Pülpe vergl. vorstehend S. 371.

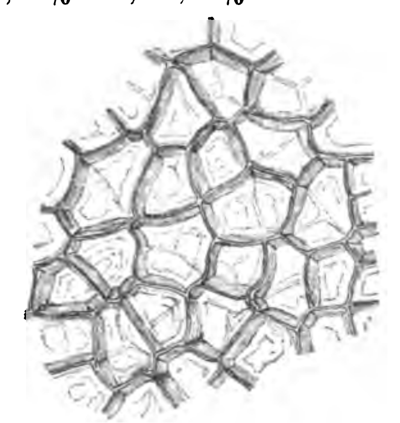


Fig. 143. Kartoffel. Flächenansicht der Korkschicht der Schale. (Vergr. 1:100). Nach A. Bömer.

Für die mikroskopische Untersuchung des Kartoffelmehles auf Beimengungen, bezw. für den mikroskopischen Nachweis von Bestandteilen der Kartoffeln in ihren Abfällen kommen in Betracht: die Stärkekörner, die Korkschicht und die dünnwandigen Zellen des Mehlkörpers.

Fig. 142, S. 372, stellt einen Teil des Querschnittes durch die Kartoffel dar. Man beobachtet als äußerste Schicht (A) die Korkschicht der Schale, welche aus stärkefreien Zellen mit etwas verdickten, braunen Zellwänden besteht. Unter dieser Schicht liegt eine Zellschicht, welche bei roten Kartoffeln den Farbstoff enthält und gleichfalls stärkefrei ist. Dann folgt der stärkereiche Mehlkörper (B), dessen äußere Schichten nur kleine Stärkekörner enthalten.

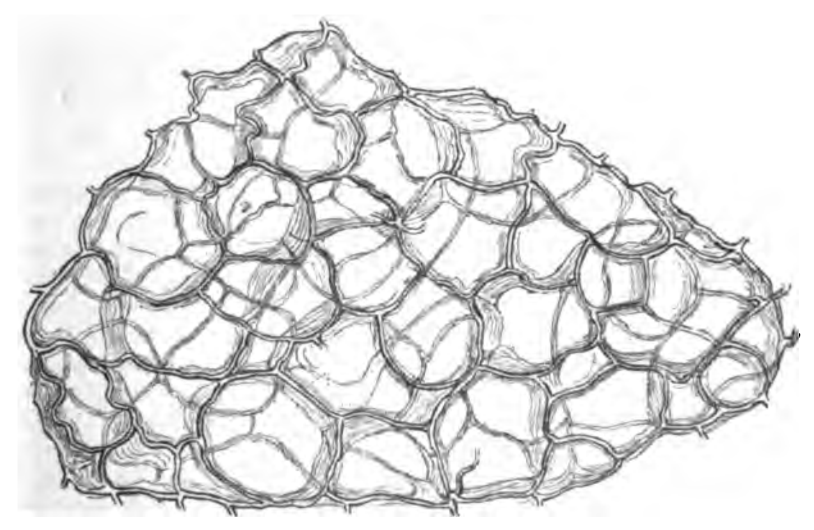


Fig. 144. Kartoffel. Teil des Mehlkörpers aus Kartoffelpülpe; mit verdünnter Säure und Lauge aufgeschlossen. (Vergr. 1:100). Nach A. Bömer.

Der Bau und die Form der großen Kartoffelstärkekörner sind so verschieden von denen aller bei uns gebräuchlichen Mehle, daß sie sehr leicht zu erkennen sind. Die Kartoffel enthält aber auch kleine Körner, welche nicht wesentlich von Weizen-, Roggen- und Gerstenstärke unterschieden sind.

Bei nur einigermaßen erheblichen Mengen beigemengter fremdartiger Mehle kann die Vermehrung der kleinen und linsenförmigen Körner neben den typischen Formen anderer Stärkearten nicht entgehen.

Bei Gegenwart von Weizenmehl werden ferner die großen konzentrischen Körner sich verraten. Ist Roggenmehl zugesetzt, so gibt sich dieses durch die in der Mehrzahl strahlig zerklüfteten großen Stärkekörner zu erkennen. Ebenso verrät sich die Stärke der Leguminosen durch ihre bohnenartige Form mit den kennzeichnenden Längsrissen (vergl. Linsenstärke, Fig. 99, S. 328).

Andere einheimische Mehle und Stärkearten, welche dem Kartoffelmehl beigemengt werden könnten, bestehen zum größten Teil aus zusammengesetzten und eckigen Körnern, während Kartoffelstärke überhaupt wenig kleine Körner enthält und diese fast kugelig sind.

Fig. 143, S. 373, zeigt eine Flächenansicht der Korkschicht der Kartoffelschale in einem mit verdünnter Salpetersäure und verdünnter Kalilauge hergestellten Präparate. Die Zellwände erscheinen meist noch braun und fallen durch ihre große und trotz der Dünnwandigkeit der Zellen meist noch scharf polygonale Form auf.

Fig. 144, S. 373, zeigt ein Stück des Mehlkörpers der Kartoffel aus Kartoffelpülpe mit den großen, inhaltlosen Zellen mit dünnen Zellwänden, die im Gegensatz zur Korkschicht hier vielfach in der verschiedensten Weise zerrissen oder ineinandergeknickt erscheinen.

In Melassefuttermitteln erkennt man die Kartoffelpülpe vorwiegend an der eigenartigen Korkschicht der Schale (Fig. 143), sowie den großen inhaltlosen, dünnwandigen Zellen des Mehlkörpers (Fig. 144, S. 373).

d) Getrocknete Rüben und Rübenschnitzel. In letzter Zeit hat man versucht, die Zuckerrüben ebenso wie die Kartoffeln künstlich zu trocknen, weil sie ebenfalls in übergroßer Menge angebaut werden und sich noch weniger verlustlos aufbewahren lassen, als die Kartoffeln. In bedeutend größerem Umfange und schon länger ist das Trocknungsverfahren bei den Diffusionsschnitzeln in Gebrauch. Nach dem Verfahren von Büttner und Meyer in Ürdingen werden die nassen Schnitzel mit den in einer besonderen Feuerung erzeugten Feuerungsgasen in direkte Berührung gebracht; der hohe Wassergehalt der Schnitzel schützt sie vor einer Erhitzung über 100°. Das Verfahren von Petry und Hecking in Dortmund unterscheidet sich von dem ersteren nur dadurch, daß die mit Wasserdämpfen gesättigten Heizgase den Apparat schon in der vorletzten Trockenkammer verlassen, so daß die letzte Trockenkammer nur von außen geheizt wird. Hierdurch soll ein Anbrennen der Trockenschnitzel vermieden und die Wärme besser ausgenutzt werden.[1])

Neben den Trockenschnitzeln aus gewöhnlichen Diffusionsschnitzeln sind neuerdings auch sog. „Zuckerschnitzel“ zu unterscheiden. Letztere werden nach dem Verfahren von K. Steffen erhalten;[2]) darnach werden die Rübenschnitzel nicht mit Wasser, sondern 2 Minuten lang mit bereits gewonnenem, auf 96—100° angewärmtem Rübensaft behandelt, der Brühsaft abgezogen, die zurückbleibenden noch heißen Schnitzel in den gebräuchlichen Pressen abgepreßt und dann in den gewöhnlichen Schnitzeltrockenapparaten getrocknet. Ihr höherer Gehalt an Zucker rechtfertigt die Bezeichnung „Zuckerschnitzel“. Die Zusammensetzung dieser Erzeugnisse erhellt im Mittel mehrerer Untersuchungen aus folgenden Zahlen:

Getrocknete:	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Zucker	Stickstoff-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
	%	%	%	%	%	%	%
Ganze Zuckerrüben . .	8,10	6,01	0,25	63,32	10,84	6,59	4,89
Diffusionsschnitzel . .	11,90	8,24	0,60	7,50	49,86	17,45	4,45
Zuckerschnitzel (sog.) .	7,15	7,05	0,33	34,55	33,97	13,10	3,85

[1]) Vergl. M. Schmöger, Landw. Versuchs-Stationen 1904, **59**, 83.
[2]) Vergl. J. Hansen, Landw. Jahrbücher 1903, **32**, 337.

Zur mikroskopischen Erkennung der Trockenschnitzel in Melasse- und sonstigen Futter-Mischungen können die folgenden mikroskopischen Abbildungen — erhalten durch Aufschließen mit ganz verdünnten Lösungen von Säure und Alkali — dienen:

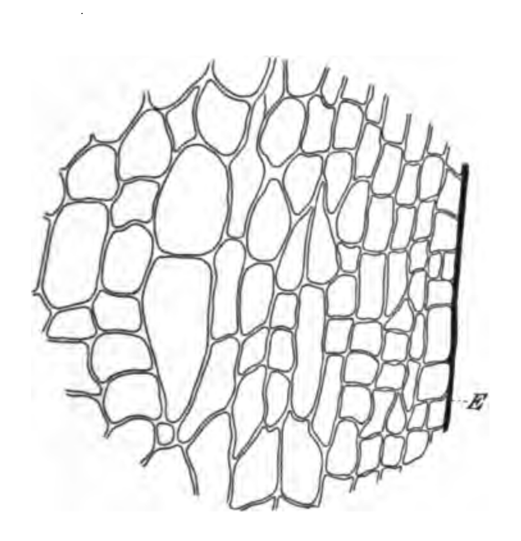


Fig. 145. Zuckerrübe. Querschnitt durch die Epidermis und anliegendes Gewebe. (Vergr. 216). E Epidermis. Nach M. Schmöger.

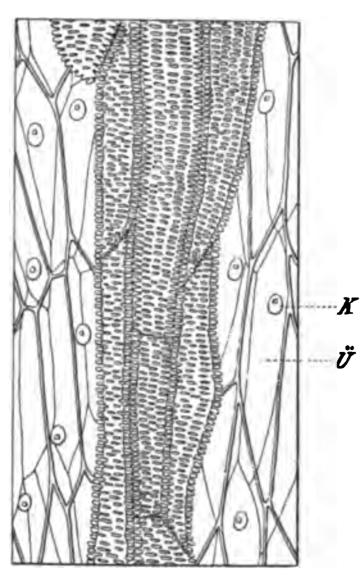


Fig. 146. Zuckerrübe. Netzgefäße bei starker Vergrößerung (866). Ü Übergangsgewebe, K Kern. Nach M. Schmöger.

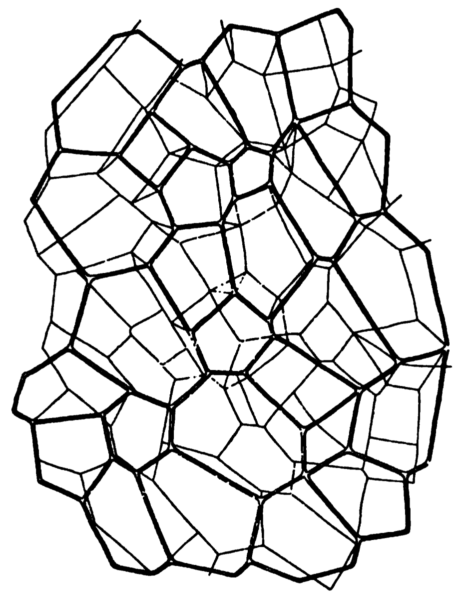


Fig. 147. Zuckerrübe. Oberhautgewebe (Cuticula). Flächenansicht. (Vergr. 216). Nach M. Schmöger.

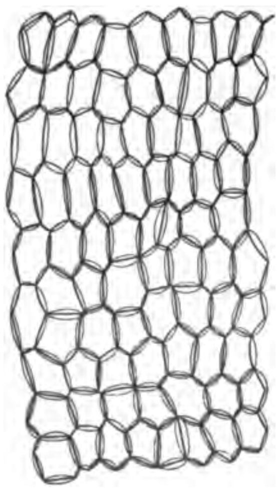
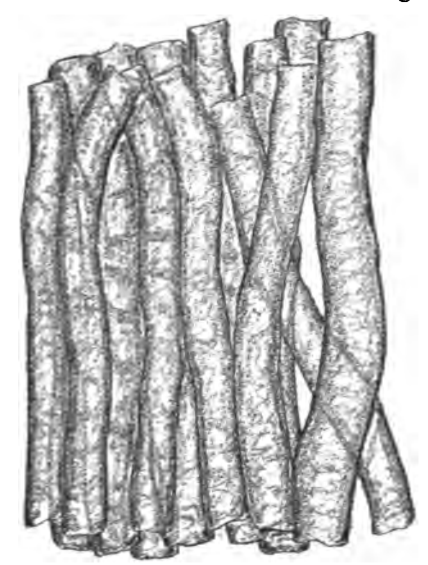


Fig. 148. Zuckerrübe. Oberhautgewebe; Ansicht bei tiefer Einstellung des Tubus. (Vergr. 100). Nach M. Schmöger.

Die Oberhaut-(Kork-)Schicht der Zuckerrübe ist der der Kartoffel ähnlich. Kennzeichnend für die Zuckerrübenschnitzel sind die Netzgefäße oder Siebröhren (Fig. 146, S. 375).

Fleischfuttermehl, Fischfuttermehl, Kadavermehl.

a) Das Fleischfuttermehl[1]) besteht aus den getrockneten und gemahlenen Rückständen von der Fleischextrakt-Bereitung. Die bei der Herstellung des Fleischextraktes gewonnenen knochenreichen Abfälle geben den Rohstoff für das Fleischknochenmehl, die von Fett und Sehnen tunlichst befreiten und mit 70—80° warmem Wasser ausgezogenen Fleischstücke den Rohstoff für das Fleischfuttermehl ab. Gutes Fleischfuttermehl muß nahezu geruchlos und sehr fein gemahlen sein. An





A Fig. 149. B
Muskelfasern aus Fleischfuttermehl
A nach Behandeln mit Säuren und Natronlauge. (Vergr. 120.) B nach alleiniger Behandlung mit Säuren. (Vergr. 300.)

Schweine kann es je nach dem Lebendgewicht derselben von $^1/_{10}$—1 kg, an Schafe von 100 bis 400 g, an ein Stück Großvieh von $^1/_2$—1 kg gefüttert werden, ohne daß die tierischen Erzeugnisse an Beschaffenheit eine Einbuße erleiden, jedoch soll man mit geringen Mengen (10 g bei kleineren oder 50 g bei größeren Tieren) anfangen. Für Pferde ist es nur in Form von Fleischzwieback geeignet.

Verfälschungen kommen beim Fleischfuttermehl kaum vor. Am nächsten liegt, demselben Fleischknochenmehl — gekennzeichnet durch einen hohen Aschengehalt — Fischmehl, Knochen-, Horn-, Leder- oder Kadavermehl zuzusetzen. Zahlreiche Untersuchungen des Fleischfuttermehles ergaben folgende mittlere Zusammensetzung und Schwankungen:

Wasser		Protein		Fett		Asche	
Mittel	Schwank.	Mittel	Schwank.	Mittel	Schwank.	Mittel	Schwank.
10,50 %	(5,7—15,2 %)	72,32 %	(59,9—84,2 %)	13,17 %	(5,9—24,0 %)	3,98 %	(1,6—12,0 %).

Für die mikroskopische Untersuchung behandelt man das Fleischfuttermehl mit verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge; es erscheinen die Fleischteilchen

[1]) Vergl. zu diesem Abschnitt V. Schenke, Landw. Versuchs-Stationen 1903, 58, 9.

als Gruppen von lose zusammenhängenden Fasern, oder es bleiben undurchsichtige, dickere Stückchen, welche aber bei schwachem Druck so gelockert werden, daß dieselben ein Bild liefern, wie es A in Fig. 149 zur Anschauung bringt.

Noch deutlicher erscheinen diese Fasern, wenn man das zu prüfende Mehl nur mit Salz- oder Salpetersäure behandelt. Es erscheinen alsdann die einzelnen Fasern durch feine Querstreifung schraffiert, wie es B in Fig. 149 darstellt.

Stärkemehl und sonstige Pflanzenteile dürfen in einem Fleischfuttermehl selbstverständlich nicht vorhanden sein.

b) Fischfuttermehl, Fischmehl oder Fischguano. Von diesen Erzeugnissen unterscheidet man zwei Sorten, eine fettreiche und eine fettarme Sorte. Erstere wird nach dem älteren Verfahren in der Weise gewonnen, daß man alle unbrauchbaren Abfälle, welche sich bei der Verarbeitung der Fische für menschliche oder technische Gebrauchszwecke ergeben, z. B. die bei der Stockfisch-Bereitung abfallenden Köpfe und Rückgrate der Dorschfische, die Abfälle von der Tranbereitung, sowie ferner kleinere unverkäufliche Fische (Stichlinge, Heringe usw.) dämpft, trocknet und mahlt. Auch werden die für den Verkauf unverwendbaren Fische nach einem der Kadavermehl-Herstellung ähnlichen Verfahren (vergl. c) verarbeitet und wird auf diese Weise ebenfalls ein fettreiches Fischmehl erhalten. Die Fischmehle werden aber sehr leicht ranzig und sind für die Fütterung nicht oder weniger geeignet.

Aus dem Grunde werden jetzt die Fische und Fischabfälle durch hydraulische Pressen zunächst größtenteils von Öl und Wasser befreit, darauf in offenen Kesseln behufs weiterer Abscheidung des Fettes gekocht, die rückständige Masse in geschlossenen Kesseln behufs Ausziehung von Leim gespannten Wasserdämpfen ausgesetzt, die gedämpfte Masse weiter in hydraulischen Pressen oder in Zentrifugen entwässert, auf Darren getrocknet, gemahlen und gesiebt. Oder die unbrauchbaren Fische und Fischabfälle werden zerquetscht, getrocknet, nach dem Trocknen mit Benzin entfettet, nach dem Entfetten nochmals getrocknet und dann gepulvert. Das entfettete Fischfuttermehl wird von den Tieren lieber aufgenommen, als das fettreiche Fischmehl, weil letzteres durchweg einen schlechten, tranähnlichen Geruch besitzt. Bezüglich der Art und Menge der Fütterung gilt dasselbe wie bei Fleischfuttermehl. Zur Beseitigung des üblen Geruches wird den Fischmehl-Preßkuchen, besonders den Heringskuchen, Kleie zugesetzt.[1]) Die mittlere Zusammensetzung ist folgende:

Art des Fischmehles:	Wasser %	Protein %	Fett %	Asche %
Fischmehl { fettreich	11,33	58,45	11,65	18,57
Fischmehl { fettarm	10,55	63,95	2,00	23,50
Heringskuchen mit Kleienzusatz	7,50	38,50	13,50	8,25

Die Heringskuchen enthalten neben vorstehenden Bestandteilen je nach der Menge der beigemengten Kleie 20,0—45,0 % stickstofffreie Extraktstoffe und 7,5—11,0 % Rohfaser. Der Gehalt der Fischfuttermehle an Protein schwankt von 47,0—66,0 %, der an Fett von 1,25—19,0 %, an Asche von 5,4—38,0 %. Das Fischfuttermehl enthält ferner mehr Leim als das Fleischfuttermehl.

c) Kadavermehl (Tierkörpermehl, auch deutsches Fleischfuttermehl genannt). Während früher nicht verwertbare, mit Infektionskrankheiten behaftete Tiere oder ungenießbares Fleisch und Fleischabfälle entweder vergraben (verscharrt) oder verbrannt wurden, sucht man dieselben jetzt entweder durch Behandeln mit Schwefelsäure (Auflösen zwecks Gewinnung von Fett und Dünger) oder durch Dämpfen unschädlich und gleichzeitig nutzbar zu machen. Ganze oder zerschnittene Tiere bezw. Tierabfälle werden in Trommeln mehrere Stunden gespannten Wasserdämpfen von

[1]) Derartige Gemische müssen selbstverständlich als solche bezeichnet werden.

3—5 Atmosphären, also Temperaturen von 130—140° ausgesetzt; hierbei scheidet sich das Fett ab, welches für sich gesammelt wird; ferner wird eine leimhaltige Flüssigkeit erhalten, die auf Leim verarbeitet wird, während der gedämpfte Rückstand nach dem Trocknen leicht gepulvert werden kann und das Kadavermehl abgibt. Die Zusammensetzung desselben ist nach mehreren Untersuchungen folgende:

Wasser		Protein		Fett		Asche	
Mittel	Schwank.	Mittel	Schwank.	Mittel	Schwank.	Mittel	Schwank.
6,60 %	(3,5—11,4 %)	52,15 %	(40,0—65,0 %)	16,60 %	(8,0—22,0 %)	24,65 %	(15,4—33,5 %).

Dem Kadavermehl haftet durchweg ein so scharfer Geruch an, daß es von Pferden, Kühen und Schafen nicht aufgenommen wird. Schweine sind dafür weniger empfindlich und verzehren dasselbe anscheinend bis zu 1 kg für ein ausgewachsenes Tier ohne Nachteil. Indes ist mit Rücksicht auf die Herkunft des Kadavermehles größte Vorsicht am Platze; es darf selbstverständlich nur solches Kadavermehl zugelassen bezw. angewendet werden, in welchem alle Infektionskeime vollständig abgetötet sind.

IV. Unkrautsamen und Verfälschungsmittel.

Gewisse Unkrautsämereien sind stete Begleiter der Getreideabfälle und derjenigen Rückstände der Ölbereitung, welche aus so kleinen Samen gewonnen werden, daß die Unkrautsamen nur mit großer Mühe daraus zu entfernen sind. Die Anzahl der auf diese Weise in den Futtermitteln vorkommenden Unkrautsamen ist außerordentlich groß. Dieselben lassen sich kaum erschöpfend behandeln. Bis jetzt sind nur die am häufigsten vorkommenden Unkrautsamen mikroskopisch näher untersucht und diese mögen hier kurz beschrieben werden.

Unkrautsamen von Gräserarten.

Die Unkrautsamen aus der Familie der Gräser sind ebenso wie die Kulturgrasarten, die Getreidearten, vorwiegend durch den anatomischen Bau der Spelzen unterschieden und eignet sich zur Unterscheidung vorwiegend die äußere Oberhaut der Deck- und Vorspelzen. Die Spelzen einiger der wichtigsten Gras-Unkrautsamen sind von J. Formáneck[1]) mit folgendem Ergebnis untersucht:

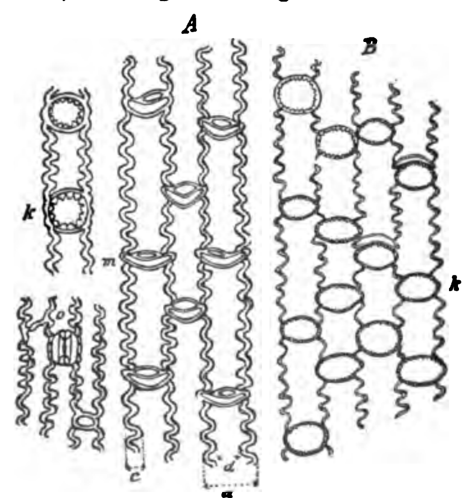


Fig. 150. Lolch (Lolium temulentum). Spelzen. Nach J. Formáneck. A Deckspelze, B Vorspelze, a Breite der dickwandigen Zellen, c Einbuchtungen, k Kurzzellen, m Zwillingskurzzellen, d Entfernung der Einbuchtungen. (Vergr. 1 : 150).

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, 2, 833.

a) Lolch (Lolium temulentum, Fig. 150). Die äußere Epidermis der Deckspelze (A) des Lolches besteht aus den langen, in der Mitte dickeren, an den Rändern und bei der Vorspelze (B) dünnen, unregelmäßig gewellten Zellen, deren Einbiegungen mehr in die Spitze laufen, was sich deutlich bei den dünnwandigen Zellen äußert. Die langen Zellen sind entweder durch die rundlichen Kurzzellen (k), welche nach außen glatt, im Innern aber papillenartig gebaut sind, oder durch die Zwillingskurzzellen (m), deren größere gebogenen konischen Zellen eine kleinere Zelle umfassen, unterbrochen.

b) Trespe (Bromus secalinus *L.*, Fig. 151). Die Zellen der äußeren Epidermis der Deckspelze sind lang, dickwandig, an den Rändern und bei der Vorspelze jedoch schwächer entwickelt; die Wände sind wellenförmig gebogen. Die Einbuchtungen der Wände sind zum Unterschiede von denen des Lolches rund und zeigen schärfere Einbiegungen.

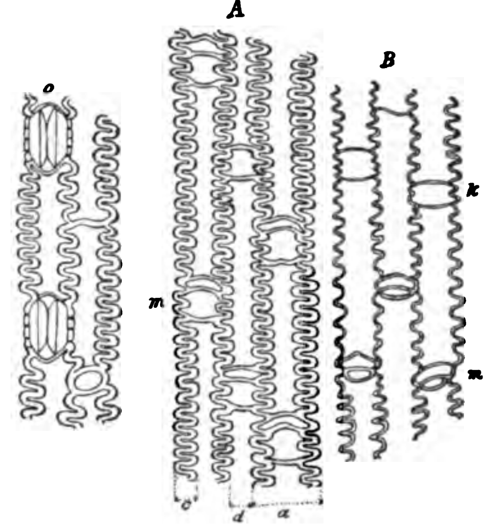


Fig. 151. Trespe (Bromus secalinus). Spelzen. Nach J. Formáneck. A Deckspelze, B Vorspelze, a Breite der dickwandigen Zellen, c Breite der Einbuchtungen, d innere Entfernungen der Einbuchtungen, k Kurzzellen, m Zwillingskurzzellen, o Spaltöffnungen. (Vergr. 1 : 150).

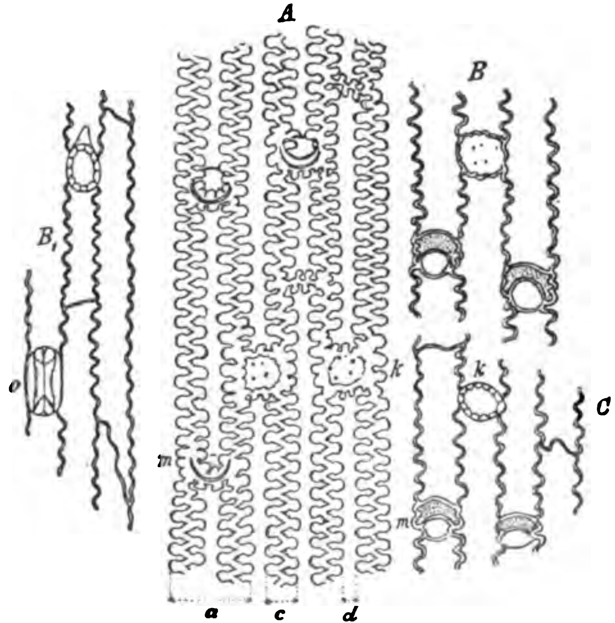


Fig. 152. Flughafer (Avena fatua). Spelzen. Nach J. Formáneck. A Deckspelze, B Vorspelze, B_1 Seitenspelze mit Kurzzellen, C Hüllspelze, a Breite der dickwandigen Zellen, c Breite der Einbuchtungen, d innere Entfernung der Einbuchtungen, k Kurzzellen, m Zwillingskurzzellen, o Spaltöffnungen. (Vergr. 1 : 150).

Die langen Zellen sind durch die Kurzzellen oder die Zwillingskurzzellen oder durch beide Zellenarten unterbrochen. Die Kurzzellen sind mehr oval und zum Unterschiede von denen des Lolches an beiden Seiten zahnförmig.

c) Flughafer (Avena fatua *L.*, Fig. 152, S. 379). Die Zellen der äußeren Epidermis der Deckspelze sind in der Mitte dickwandig, an den Rändern ebenso wie die der Vor- und Hüllspelze weniger stark entwickelt. Die Zellen der Flughaferspelze haben dieselbe trommelschlägelartige Struktur wie die der Haferspelze (Avena sativa *L.*, vergl. S. 310). Die halbmondförmigen Zellen nehmen jedoch eine hufeisenförmige Struktur an; am meisten unterscheiden sich Flughafer- und Haferspelze durch die Dimensionen der dickwandigen Zellen (vergl. die unten S. 382 stehende Übersicht über die Dimensionen der Zellen).

d) Quecke (Triticum repens *L.*, Fig. 153). Der Bau der Zellen der Quecke gleicht dem der Gerstenspelze (Hordeum, vergl. S. 306). Die Zellwände sind auch ähnlich gleichmäßig buchtig gewellt, in der Mitte der Oberhaut der Deckspelze

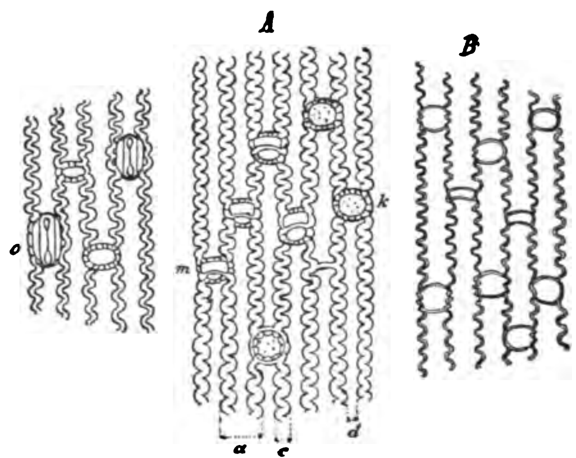


Fig. 153. Quecke (Triticum repens). Spelzen. Nach J. Formáneck. A Deckspelze, B Vorspelze, a Breite der ganzen dickwandigen Zelle, c Breite der Einbuchtungen, d innere Entfernung der Einbuchtungen der Zelle, k Kurzzellen, m Zwillingskurzzellen, o Spaltöffnungen. (Vergr. 1 : 150).

dicker, an den Rändern und bei der Vorspelze dünner entwickelt; die Zellwände der Queckenspelze sind jedoch regelmäßiger und dünner, die Zelleinbuchtungen im Innern weiter voneinander entfernt als bei der Gerstenspelze; auf dem Unterschied dieser Dimensionen der Zellen beruht das wesentlichste Unterscheidungsmerkmal (vergl. untenstehende Übersicht). Die Zellenquerwände sind, wie bei der Gerstenspelze, glatt und gleichmäßig verdickt, die Kurzzellen rund und oval.

e) Borstengras (Setaria viridis *R. Br.*, Fig. 154, S. 381). Die Spelze besteht aus kurzen Zellen und hat keine doppelten Kurzzellen. Die Zellen der Deckspelze sind dickwandig, an den Rändern und bei der Vorspelze dünner und länglich, mit größeren Einbuchtungen. Kennzeichnend für Borstengras ist, daß im Gegensatz zu den aufgeführten Spelzen jede dickwandige Zelle nahe an der Querwand mit einer Art Zahn (z) versehen ist; diese kurzen Zähne erscheinen, von der äußeren Fläche der Spelze aus gesehen, als doppelt konturierte Ringe (r).

f) Hühnerfennich (Panicum crus galli *L.*, Fig. 155, S. 381). Die Zellen der Oberhaut, der Deck- wie Vorderspelze sind im mittleren Teil kurz-dickwandig, zum Unterschiede von der gewöhnlichen Rispenhirsespelze (Panicum miliaceum) sehr

breit und dicht und zeigen tief gefaltete Biegungen. An den Rändern der Spelze sind die Zellenwände schwächer entwickelt, die Querwände deutlich gewellt, die

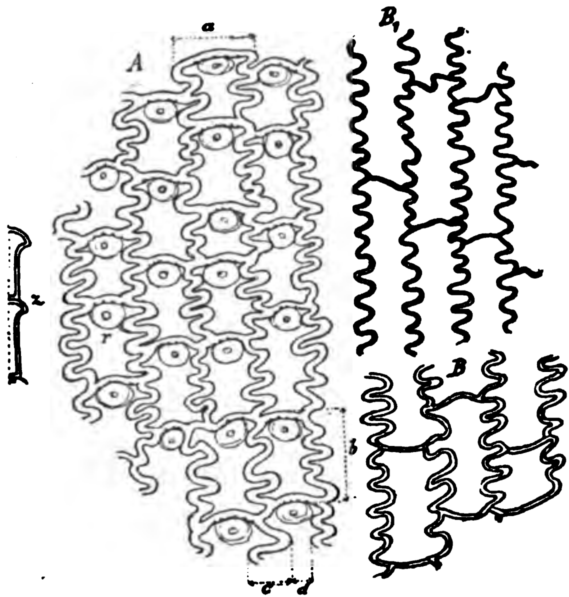


Fig. 154. Borstengras (Setaria viridis). Spelzen. Nach J. Formáneck. A Deckspelze, B Ränder der Deckspelze, B_1 Vorspelzen, a Breite der dickwandigen Zellen, b Länge der Zellen, c Breite der Einbuchtungen, d innere Entfernung der Einbuchtungen, z Zahn einer dickwandigen Zelle, r Ring der kurzen Zähne von der Fläche aus gesehen. (Vergr. 1 : 150).

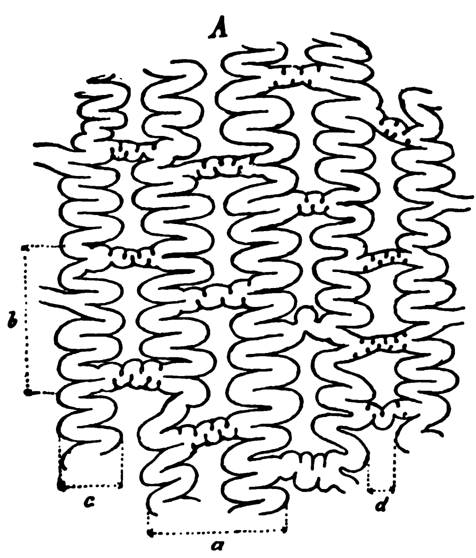


Fig. 155. Hühnerfennich (Panicum crus galli). Spelzen. Nach J. Formáneck. A Deckspelze, a Breite der Zellen, b Länge der Zellen, c Breite der Einbuchtungen, d innere Entfernung der Einbuchtungen. (Vergr. 1 : 150).

Zellen länglich, wie bei der gewöhnlichen Hirsespelze; von letzterer unterscheidet sie sich besonders durch die Dimensionen. Die Hühnerfennichspelze ist aber auch

der Reisspelze S. 313 ähnlich; die dickwandigen Zellen der letzteren sind aber verhältnismässig noch größer und breiter (vergl. die folgende Übersicht).

Übersicht über die Größenverhältnisse der Zellen der vorstehenden Spelzen.

Spelze der Samen von	Breite der dickwandigen Zellen (a)	Breite der Einbuchtungen (c)	Innere Entfernung der Einbuchtungen (d)	Auf 1000 μ Länge kommen Kurzzellen	Spaltöffnungen	Haare
					in den Oberhautzellen	
Lolium temulentum *L.*	40—56 μ	12—20 μ	16 μ	12—17	vorhanden	kurz, konisch, dickwandig.
Bromus secalinus *L.* .	32—44 μ	14—16 μ	3—12 μ	8—12	desgl.	—
Avena fatua *L.* . . .	40—60 μ	17—26 μ	5—8 μ	—	desgl.	kurz, konisch.
(Avena sativa *L.*, vergl. oben S. 310) . . .	30—40 μ	14—16 μ	4—8 μ	—	—	—
Triticum repens *L.* .	22—24 μ	7—8 μ	8 μ	—	desgl.	—
(Hordeum, vergl. S. 306)	23—28 μ	10—12 μ	3—4 μ	—	—	—
Setaria viridis *R. Br.* .	64—72 μ	24—28 μ	16—20 μ	—	—	—
Panicum crus galli *L.*	56—96 μ	24—44 μ	8 μ	—	—	—
Desgl. einzelne Zellen	88—128 μ	40—56 μ	8—16 μ	—	—	—
(Reisspelze, vergl. Seite 313)	185—270 μ	80—110 μ	25—50 μ	—	—	—

Unkrautsamen von Cruciferen.

Außer den Vertretern der Ölsamen, die zu der Gruppe der Brassica Napus und Brassica Rapa gehören und die nach dem Entfetten nur die Bezeichnung Raps- oder Rübkuchen (S. 335) führen sollen, kommen noch eine Reihe anderer Cruciferensamen vor, die teils für sich allein oder auch im Gemisch mit obigen zwei Samen-Varietäten gepreßt werden oder sich als Unkrautsamen in den echten Raps- oder Rübkuchen finden. Hierzu gehören u. a.:

a) Ostindische Rapssaat (Brassica campestris *L.* var. Sarson *Prain*, Indian *Colza*, auch Brassica glauca oder Sinapis glauca *Roxb.* genannt, Fig. 156). Die indischen Rapskuchen enthalten nach J. Hansen und H. Hecker[1]) nicht mehr Senföl (0,7 % im Samen) oder von anderer Wirkung als die Rapskuchen aus europäischer Saat; auch haben sie nach ihnen denselben Futterwert als diese; nichtsdestoweniger sollen sie nach der S. 335 angegebenen Begriffserklärung als indische Rapskuchen bezeichnet werden.

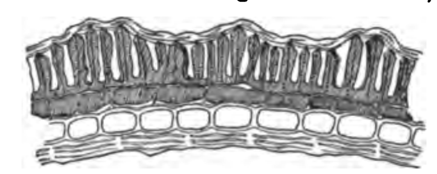
Als besonderes Kennzeichen für die Unterscheidung des ostindischen Rapses von anderen Brassica-Arten gibt C. Böhmer an, daß die meist undeutlich rundlichen Palissaden stark lichtbrechend sind; eine Maschenzeichnung ist nur selten und dann noch schwach vorhanden. Die glatte Epidermis und das äußere Parenchym lassen keine Teilung erkennen.[2]) Die Farbe ist gelbweiß.

[1]) Landw. Jahrbücher 1903, 32, 371.

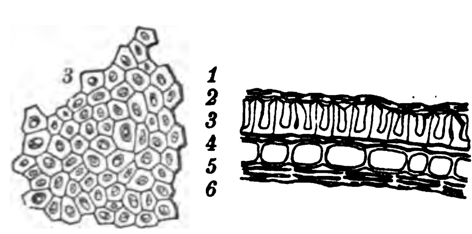
[2]) Weiter kommen im indischen Rapskuchen vor: Brassica juncea *Hook f. et Thoms*, Brassica dichotoma *Prain* (brauner indischer Raps) und Brassica ramosa (punktierter indischer Raps). Hierüber vergl. C. Böhmer, Kraftfuttermittel 1903, 416.

b) Europäischer Raps (Brassica campestris *L.*, Fig. 157). Diese nicht in Indien wachsende Brassica-Art hat eine stärkere Maschenzeichnung als der Rübsen; Epidermis und äußeres Parenchym sind kollabiert.

c) Russischer Sareptasenf (Brassica Besseriana *Andr.*, Fig. 158). Der Sareptasenf von hellbrauner Farbe wird zum Typus Brassica juncea *Roxb.* (Sinapis glauca *L.*, nach Burchard mit Brassica lanceolata *Lange* sich deckend) gerechnet und kommt zuweilen im indischen Raps vor; da er außer dem gewöhnlichen Senföl ein ätherisches Senföl enthält, welches die Haut, besonders Schleimhaut, stark angreift — daher die Verwendung des Sareptasenfes zu Senfpflastern —, so ist sein Vorkommen in Rapskuchen als schädlich anzusehen.

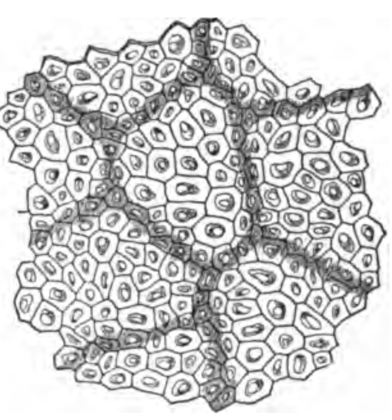


Querschnitt.



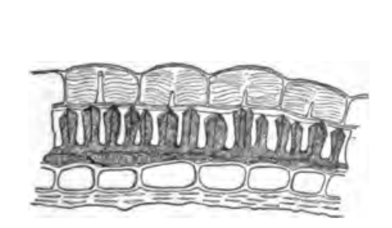
Flächenansicht. Querschnitt.

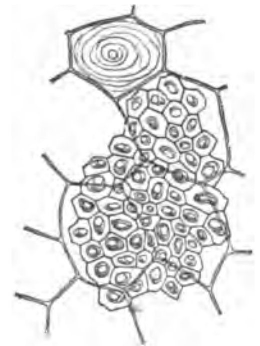
Fig. 156.
Indischer Raps (Brassica campestris var. Sarson *Prain.*). 1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Palissadenzellen, 4 Farbstoffschicht, 5 Proteinzellen, 6 innere Parenchymschicht. Nach C. Böhmer.



Flächenansicht.

Fig. 157.
Europäischer Raps (Brassica campestris *L.*). Nach C. Böhmer.





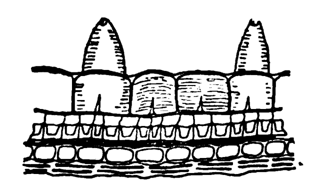
Querschnitt Fig. 158. Flächenansicht.
Russischer Sareptasenf. Nach C. Böhmer.

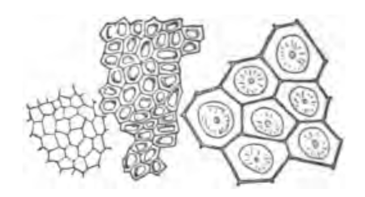
Die ungleich hohen Palissaden bilden in der Flächenansicht eine meist deutliche Maschenzeichnung und auffallend enge, rundliche, oft dreieckige Lumina.

d) Raute (Eruca sativa *Lam.*, Fig. 159) und Schotendotterhederich (Erysimum orientale, Fig. 160). Beide Unkrautsamen kommen in Rapskuchen vor, und zwar nach C. Böhmer (l. c. S. 428) Eruca sativa *Lam.* vorwiegend im indischen und europäischen, Erysimum orientale im südrussischen Raps.

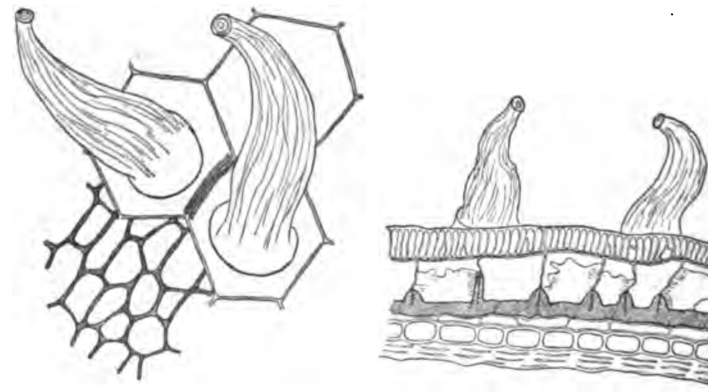
Eruca sativa hat eine glatte Samenschale, deren Epidermis-Zellen leicht quellen und Schichtung, sowie im Querschnitt axile Säulen erkennen lassen. Der obere Teil der Palissaden erscheint in der Flächenansicht als zartes Maschennetz.

Ähnlich verhält sich der Samen von Erysimum orientale; auch er hat eine stark quellende Epidermis; die Palissadenzellen sind nur am untersten Teil der Epidermis verdickt.



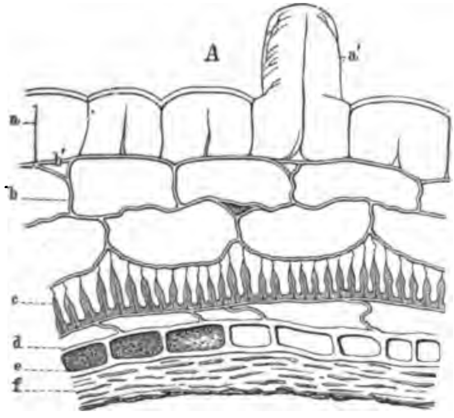


Querschnitt. Fig. 159. Flächenansichten.
Raute (Eruca sativa *Lam.*). Nach C. Böhmer.



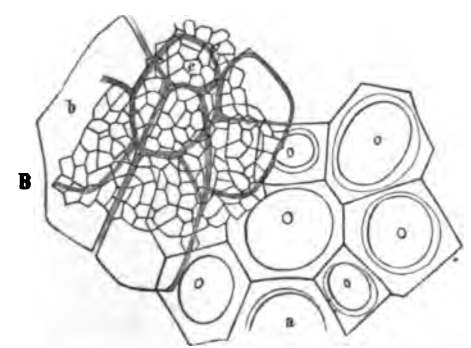
Flächenansicht. Fig. 160. Querschnitt.
Schotendotterhederich (Erysimum orientale). Nach C. Böhmer.

e) Hederichsamen (Raphanus Raphanistrum *L.*, Fig. 161). Der Hederichsamen wird nicht selten für sich allein gepreßt und unter dem Namen „Öl- oder Raps- oder Rübsenkuchen" in den Handel gebracht. In den echten Sorten der letzteren, ferner im Leinkuchen bezw. Leinmehl findet er sich fast stets als natürliche Beimengung. Mitunter kommen nur aus Hederichsamen und Ackersenf hergestellte Ölkuchen in den Handel, die sich in der chemischen Zusammensetzung von den Raps- und Rübsenkuchen nicht unterscheiden. Die anatomische Struktur des Samens stimmt im allgemeinen mit derjenigen der Senfsamen überein. Diese Unkrautsamen lassen sich mikroskopisch nur schwer von den Brassica-Arten unterscheiden (vergl. S. 337). Am kennzeichnendsten zur Unterscheidung ist die in Fig. 161 unter *C* dargestellte Flächenansicht der Stäbchenschicht mit ihrem sehr kleinen Lumen.



A Querschnitt.

a Oberhaut mit einer gequollenen Zelle a', b darunter liegende, tafelförmige Zellen mit Interzellularräumen b', c wellenförmig verlaufende Stäbchenschicht, deren peripherisches, äußeres Ende sehr lang und dünnwandig ist, sich daher, wie in Fig. B bei b angedeutet, von dem unteren loslöst, d darunter liegende, gelbgefärbte Tafelzellen, e Endospermschicht mit darunter liegenden, zartwandigen Parenchymzellen f (mit den übrigen Brassica-Samen kongruent). C die Tangentialansicht der Stäbchenschicht ist sehr deutlich netzförmig, Zellen mit sehr kleinem, infolge seitlicher Beschattung schwarz erscheinendem Lumen und in der mazerierten Masse, infolge seitlicher Verschiebung des oberen, dünnwandigen Teiles, oft nur undeutlich erkennbar.



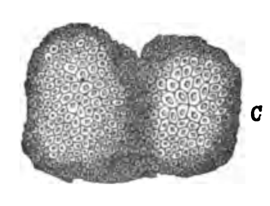
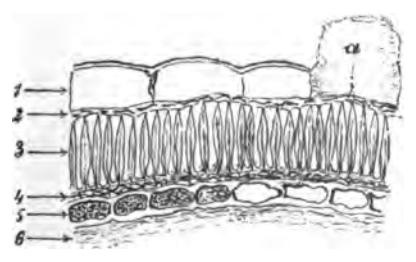


Fig. 161. Hederichsamen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
B und C Tangentialansichten zu den 3 peripherischen Schichten.

f) Ackersenf (Sinapis arvensis *L.*, Fig. 162). Die Senfsamen gehören sämtlich wegen des darin enthaltenen ätherischen Senföls zu den für landwirtschaftliche Nutztiere schädlichen Samen. Die von Senföl größtenteils befreiten Preßrückstände sind nicht





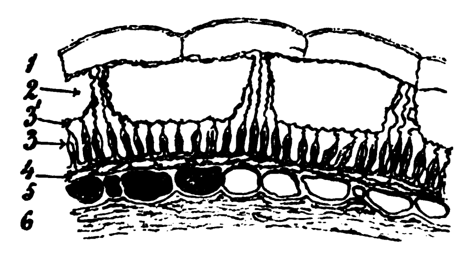
Querschnitt. Tangentialansicht der Stäbchenschicht.

Fig. 162. Ackersenf. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
1—4 Samenschale, 1 Epidermis mit einer aufgequollenen Zelle a, 2 Parenchym, 3 Stäbchenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äußere, 6 innere Endospermschicht.

so schädlich, und werden die sog. Senfkuchen vereinzelt als Futtermittel angeboten. Viel Senfsamen enthaltende Ölsamen-Rückstände sollen aber stets mit größter Vorsicht verfüttert und womöglich zur Entfernung des Senföles vorher einige Zeit mit lauwarmem Wasser erwärmt und dann gekocht werden.

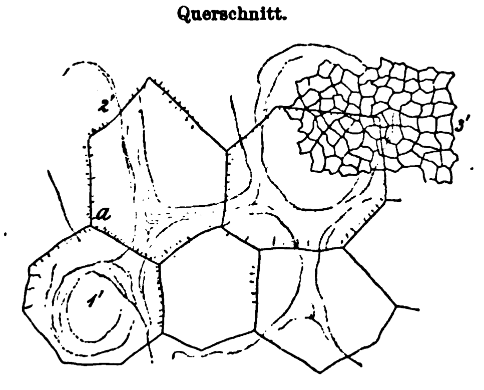
Der Samen des Ackersenfes zeichnet sich vor dem der Brassica-Arten durch die hohen, tafelförmig aneinander gereihten Epidermiszellen aus (Fig. 162, S. 385). Zur Identifizierung dienen die kleinen, radial pfeilspitzenartig gestreckten Stäbchen. Ihre Höhendifferenz fällt im Verhältnis zur Länge nicht ins Auge, man bemerkt deshalb auch kein Schattennetz. Infolge der zentralen Verdickung der seitlichen Zellwände sind die Lumina undurchsichtig und heben sich in der Tangentialansicht als schwarze Striche hervor, welche von den braunen Zellwänden wie von den Fäden eines kleinmaschigen Netzes umgeben werden.

g) Schwarzer Senf (Brassica nigra *Koch.*, Sinapis nigra *L.*, Fig. 163). Über den braunschwarzen Stäbchenzellen bemerkt man in der Tangentialansicht eine aus-



1—4 Samenschale.
1 Epidermis, 2 Parenchym, 3 Stäbchenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äußere, 6 innere Endospermschicht.

Querschnitt.



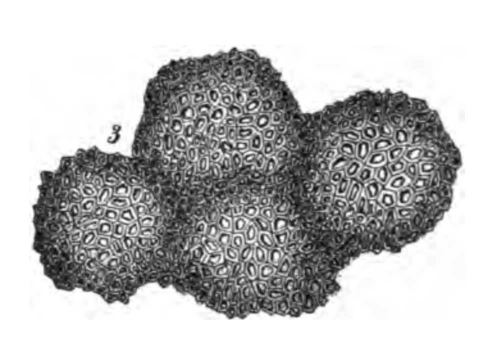


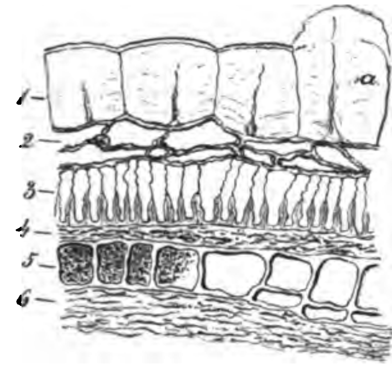
Fig. 163. Schwarzer Senf. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Tangentialansicht zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. Tangentialansicht der Stäbchenschicht.

geprägte, große Maschenzeichnung, veranlaßt durch die zwischen die zartwandigen, großen Parenchymzellen (2, Fig. 163) radial hineinragenden, fadenförmigen Verlängerungen der Stäbchen. Das Bild kann nur zu Verwechselungen des schwarzen Senfs mit russischem Senf (Sinapis juncea) oder mit Hederich (Raphanus Raphanistrum), allenfalls auch mit Rübsen führen. Russischer Senf ist aber an der helleren Färbung der Stäbchen kenntlich. Der Unterschied der übrigen Sämereien läßt sich nur am Querschnitt feststellen. Der Hederich enthält über den Stäbchen eine 2-reihige Schicht dickwandiger Parenchymzellen, der schwarze Senf nur eine Reihe dünnwandiger, nahezu kubischer Zellen; beim Rübsen fehlen unter anderem die langen, fadenförmigen Verlängerungen der Stäbchen.

Die 5—6-seitigen hohen Tafelzellen der Epidermis sind wie diejenigen des weißen Senfs und Hederichs mit zarten Porenkanälen versehen.

h) Weißer Senf (Sinapis alba *L.*, Fig. 164). Stäbchen im Gegensatz zu denen aller anderen Brassica- und Sinapisarten farblos oder schwach gelblich gefärbt, nur im

unteren Drittel bis zur halben Höhe verdickt, von da ab in Gestalt geschlängelter Fäden in die kollenchymatisch verdickten Zellen (2 Fig. 164) verlaufend. Die niedergedrückten Fäden verdecken bei schwacher Aufschließung in der Tangentialansicht die Lumina der farblosen Zellen und lassen keine Maschenzeichnung erkennen; erst nach genügender Aufhellung durch längeres Kochen mit Säuren und Alkalien tritt die Maschenzeichnung zwar schwach aber deutlich hervor. Epidermiszellen im Querschnitt quadratisch, geschichtet, in Wasser hoch aufquellend, mit spaltenförmigem Lumen, in der Tangentialansicht 5—6-seitig polygonal.



1 Epidermis (a gequollene Zelle), 2 Parenchymschicht, 3 Stäbchenschicht, 4 Endodermis, 5 und 6 Endospermschichten.

Querschnitt.

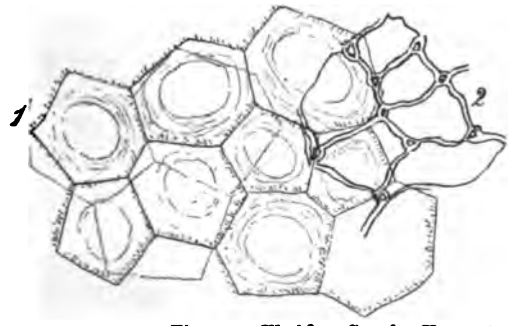




Fig. 164. Weißer Senf. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

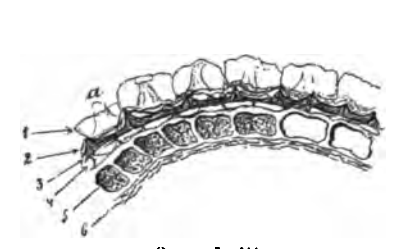
O. Burchard[1]) hat auch die anatomische Struktur verschiedener anderer seltenen Senfarten beschrieben.

i) Hirtentäschchen (Capsella bursa pastoris *L.*, Fig. 165, S. 388). Der Samen des Hirtentäschchens kommt besonders häufig in Lein- und Rapskuchen vor. Man erkennt ihn an den gallertartig aufquellenden, in der Tangentialansicht reihenweise nebeneinander liegenden, nahezu quadratischen Epidermiszellen, unter welchen das darunter liegende, dünnwandige Parenchym und eine Schicht gelbbrauner, lückenlos aneinander gefügter Tafelzellen hervorleuchten. Die letzteren entsprechen den Stäbchen der Brassica-Arten und erscheinen im Querschnitt des Samens mit seitlich emporgehobenen Rändern.

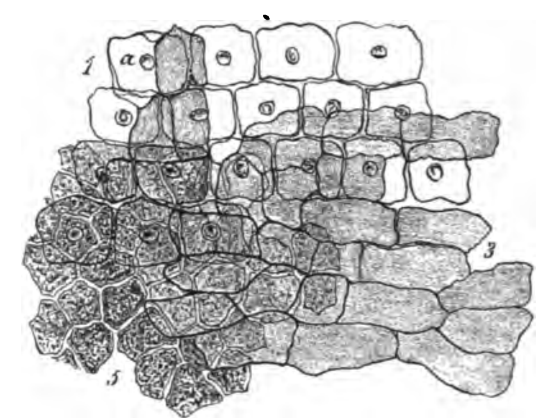
---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 1894, **42**, 125.

Die gequollenen Lumina der Epidermiszellen ragen auf Querschnitten schorn steinartig empor.



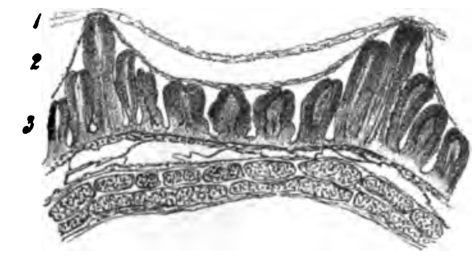
Querschnitt.
1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 sog. Stäbchenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äußere, 6 innere Endospermschicht, a Lumen der Epidermiszellen.



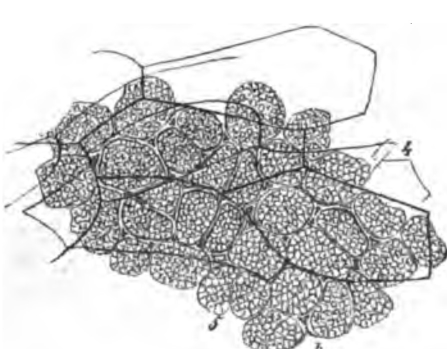
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 165. Hirtentäschchen. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

k) Feld-Pfennigkraut (Thlaspi arvense *L.*, Fig. 166). Der Samen des Feld-Pfennigkrautes kennzeichnet sich durch den wellenförmigen Verlauf der Stäbchenschicht,



Feld-Pfennigkraut. Querschnitt.
1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Stäbchenschicht, 4 und 5 Farbstoffschicht, 6 Plasmazellen, a leistenförmige Erhebungen, b Interzellularräume.



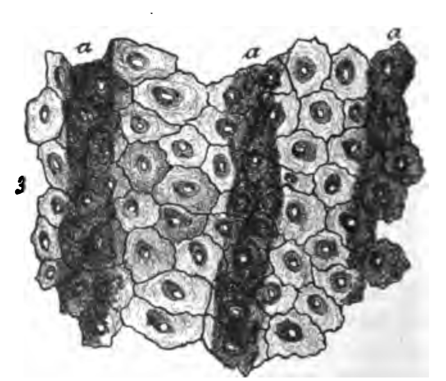
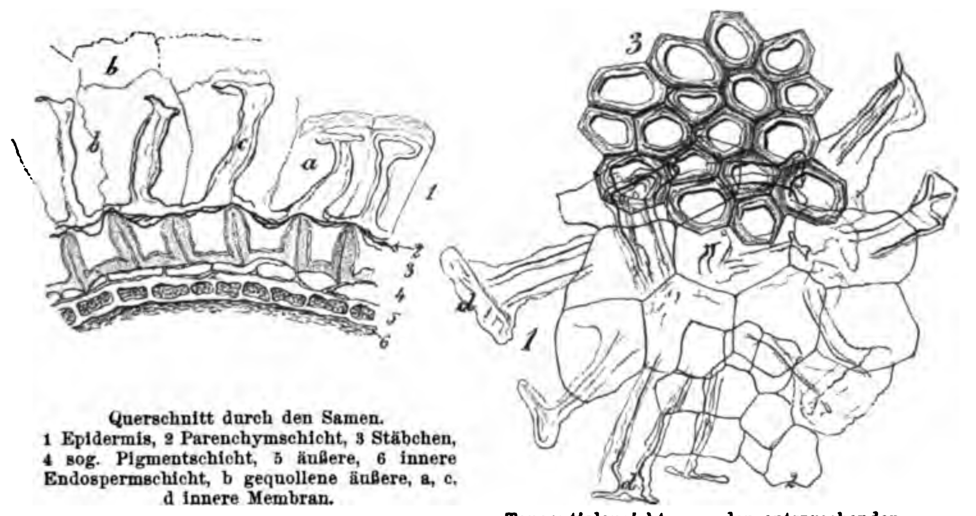


Fig. 166. Feld-Pfennigkraut. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

indem absatzweise die langen Stäbchen in paralleler Richtung allmählich in kürzere übergehen und nach dem Zurückgang auf halbe Länge wieder längere folgen. Durch die langen, dunkelbraun gefärbten Stäbchen entstehen die leistenförmigen

Erhebungen, welche in der Tangentialansicht die dunklen Linien hervorrufen. In den zwischen denselben liegenden Rillen treten die dickwandigen, englumigen Zellen in polygonaler Begrenzung deutlich hervor. Auf Querschnitten besitzen dieselben infolge ihrer Rundung am peripherischen Ende und der farbigen Schattierung ein pfauenfederähnliches Aussehen. Zwischen den radial etwas zusammengedrückten Plasmazellen bemerkt man deutliche Interzellularräume.

l) Kresse (Lepidium sativum *L.*, Fig. 167). Der Kressensamen zeichnet sich durch 2 sehr kennzeichnende Zellschichten aus. Die farblosen, in der Tangentialansicht 6-seitig polygonalen Epidermiszellen quellen nämlich in Wasser und selbst in nahezu absolutem Alkohol außerordentlich leicht auf, wobei die innere, das Lumen umgebende Membran saugrüsselartig hervortritt. Die rotbraunen Stäbchen umkleiden wie diejenigen des Leindotters rähmchenartig die Zelllumina.



Querschnitt durch den Samen. 1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Stäbchen, 4 sog. Pigmentschicht, 5 äußere, 6 innere Endospermschicht, b gequollene äußere, a, c, d innere Membran.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 167. Kresse. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

Kornrade, Agrostemma Githago *L.*

Der Samen der Kornrade enthält ein vorwiegend in den Samenschalen vorkommendes, drastisch wirkendes Alkaloid, das „Agrostemmin“ und ferner eine örtlich scharf wirkende giftige Substanz, das „Githagin“, ein dem Saponin ähnliches Glykosid. Über die Schädlichkeit vergl. S. 297 Anm. Die Nachweisung dieses Unkrautsamens in Futtermitteln ist daher häufig von Belang.

Die Rade kommt vorwiegend in Weizen- und Roggenkleie vor, worin sie sich mitunter makroskopisch durch ihre schwarzen, nierenförmig-kugeligen Schalen verrät; unter der Lupe bemerkt man auf denselben reihenweise die in schneckenförmigen Windungen angeordneten Höckerchen. Dieselben bilden die schwarzbraune Epidermis der Samenschale, auf deren Oberfläche man unter dem Mikroskop zahllose Wärzchen erkennt (Fig. 168, S. 390). Auf Tangential- und Querschnitten sind die Höcker durch ihre der gebuchteten wellenförmigen Umgrenzung parallel verlaufende Schichtung gekennzeichnet.

Unter mehreren Schichten eines radial zusammengepreßten Parenchyms liegen eigentümlich spindelförmige Stärkekörper, welche durch Druck in zahllose, rundlicheckige, 1 μ große Stärkekörnchen zerfallen.

Über den chemischen Nachweis der Kornrade vergl. S. 271.

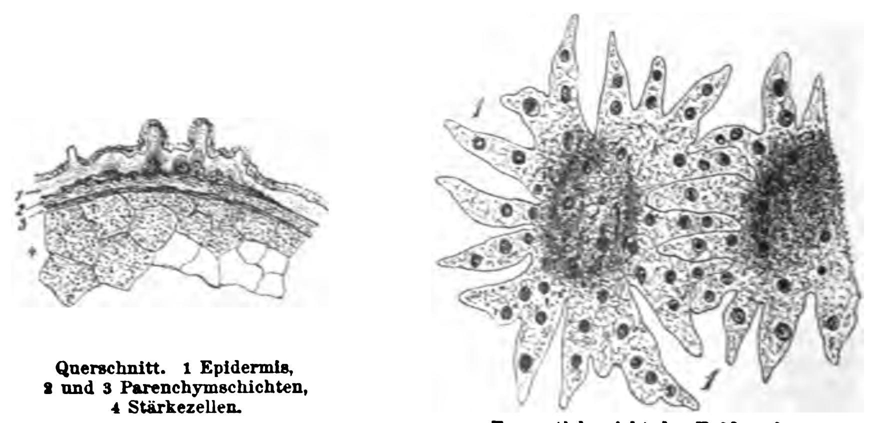
Tangentialansicht der Oberhaut (1).

Tangentialansicht zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 168. Kornrade. Querschnitt. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.
1 Oberhaut, A und A' Höcker, a Wärzchen auf denselben, b Schichtung, 2 und 3 Parenchymschichten, 4 Stärkezellen, 5 Stärkekörner.

Vogelmiere, Stellaria media *L.*

Die seesternförmigen Epidermiszellen sind typisch für eine große Anzahl Samen der Pflanzen aus der Familie der Nelkengewächse.



Querschnitt. 1 Epidermis, 2 und 3 Parenchymschichten, 4 Stärkezellen.

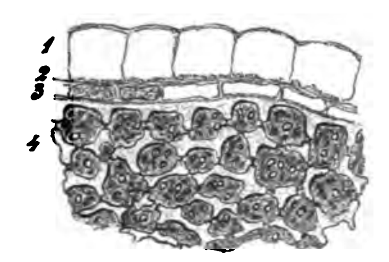
Tangentialansicht der Epidermis.

Fig. 169. Vogelmiere. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

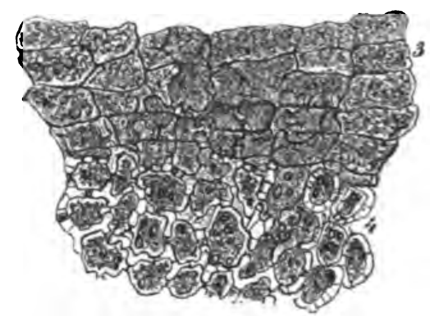
Die braune Epidermis der Stellaria media wird von zahlreichen, scharf umgrenzten Warzen bedeckt. Unter der Schale liegen polyedrische, mit winzig kleinen Stärkekörnchen gefüllte Zellen.

Wegerich, Plantago lanceolata *L.*

Den Wegerich findet man in den Rückständen kleiner Ölsamen (Raps-, Leinkuchen usw.) und in der Kleie. Er ist infolge der hornigen, in Wasser aufquellenden Epidermis fast unverdaulich und zeichnet sich durch die kleinen, porösen, stark verdickten und hornartig erhärteten Endospermzellen mit den darüber lagernden, einen braunen Inhalt führenden Tafelzellen aus.



Querschnitt (in Kalihydrat gequollen).
1 Epidermis, 2 Parenchymschicht,
3 Farbstoffschicht, 4 Endosperm.

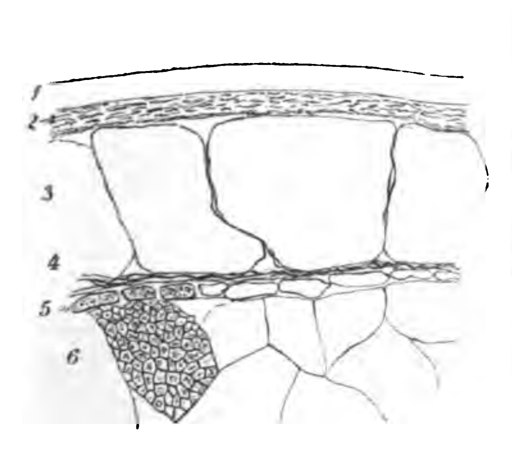


Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

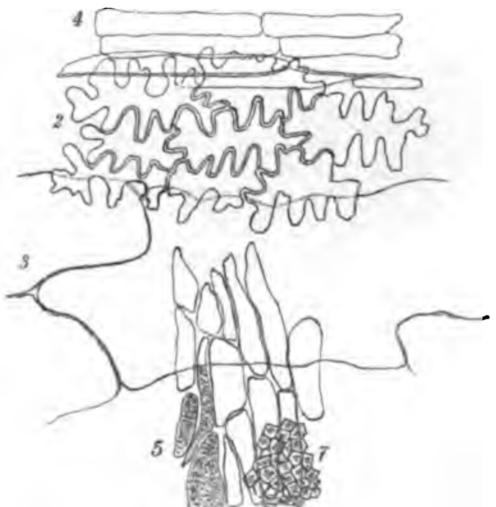
Fig. 170. Wegerich. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

Gemeiner Sauerampfer, Rumex acetosa *L.*

Die kleinen, glänzenden, 3-kantigen Samen des Sauerampfers erhalten ihre Festigkeit durch die hornartig erhärteten, in der Tangentialansicht sternförmig ge-



Querschnitt.
1 Cuticula, 2 Epidermis, 3 Farbstoffschicht,
4 Parenchym der Samenschale, 5 Kleberzellen,
6 stärkehaltiges Parenchym, 7 Stärkekörner.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 171. Sauerampfer. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

buchteten Epidermiszellen. Sie liegen (Fig. 171, S. 391) unter einer glänzenden Cuticula und über großen, stark aufquellenden, mit braunrotem Farbstoff gefüllten Parenchymzellen.

Die polygonalen, mitunter etwas abgerundeten Stärkekörnchen zeichnen sich durch Kernhöhlen aus und besitzen Ähnlichkeit mit denen des Buchweizens und der Hirse, können auch mit Reis- und Haferstärke und der Stärke verschiedener Unkrautsamen verwechselt werden.

Ampferblätteriger Knöterich, Polygonum lapathifolium *L.*

Die die Auffindung von Polygonum lapathifolium kennzeichnenden Gewebselemente sind die den Samen abschließende Palissadenschicht und das sich an diese anschließende parenchymatische Gewebe. Die Zellen der Palissadenschicht (Fig. 172) sind ungemein verdickt, die die einzelnen Zellen trennende Membran ist nicht mehr zu erkennen, das Lumen ist sehr eng, nimmt aber nach dem Innern hin beständig zu und zeigt nach den Seiten hin meist Ausstülpungen. Der Tangentialschnitt hierzu (Fig. 174) gibt ein entsprechendes Bild; die Zell-Membran wird deutlicher bei Behandlung mit Natronlauge.

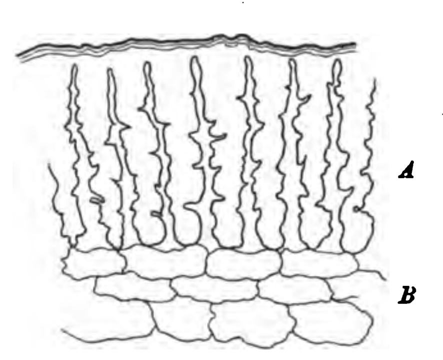


Fig. 172.
Knöterich. Querschnitt. (Vergr. 200.)
A Palissadenschicht, B Parenchym.

Das sich anschließende parenchymatische Gewebe ist dunkel gefärbt und führt Inhalt; die Tangentialansicht desselben ist durch die wellig verlaufende Membran der Zellen deutlich gekennzeichnet (Fig. 173).

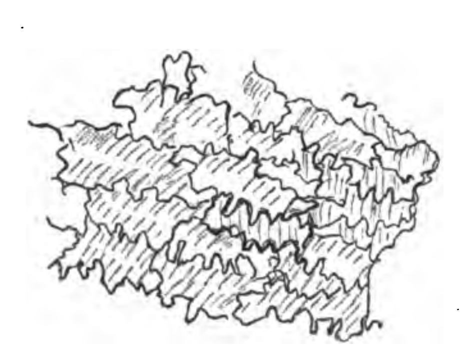


Fig. 173.
Knöterich. Tangentialschnitt zu B Parenchym.

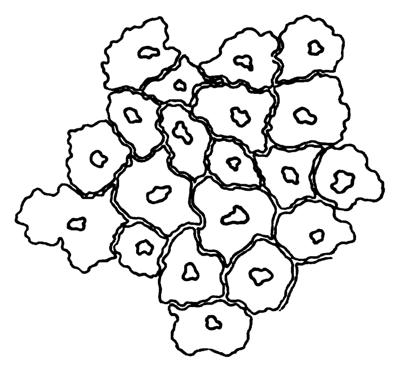


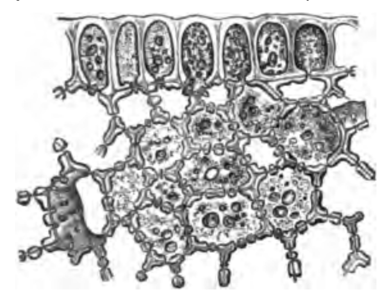
Fig. 174.
Knöterich. Tangentialschnitt zu A Palissadenschicht.

Wachtelweizen, Melampyrum arvense *L.*

Die Samen des Wachtelweizens, eines auf manchen Feldern sehr lästigen Unkrautes, können ihrer geringen Größe wegen bei einer sorgfältigen Reinigung des Getreides entweder gar nicht oder doch nur vereinzelt in die Mahlerzeugnisse geraten.

Die sehr harte und widerstandsfähige Beschaffenheit der Samenschale, aus welcher ein großer Teil der Samensubstanz besteht, schließt die Möglichkeit einer Verunreinigung des Mehles durch Wachtelweizen fast ganz aus.

In den Futterabfällen, welche Bestandteile des Wachtelweizens enthalten können, erkennt man dieselben (Fig. 175) an den radial gestellten, in der Tangentialansicht 5—6-seitigen Palissadenzellen und den darunter liegenden, stark porös verdickten, regelmäßig 5—6-seitigen, mit Eiweiß und Fett gefüllten Zellen der Schale.



Querschnitt durch den Samen.



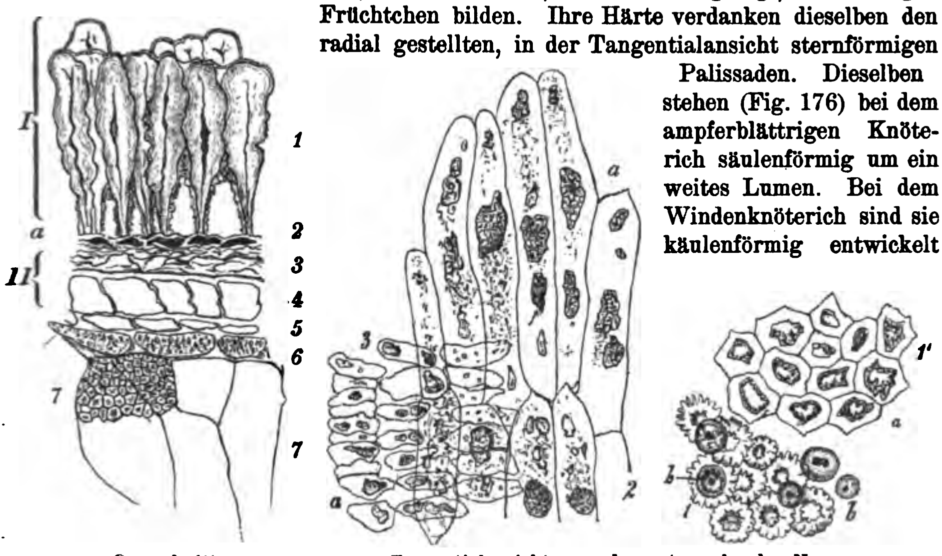
Tangentialansicht der Oberhaut des Wachtelweizens.

Fig. 175. Wachtelweizen. (Vergr. 160.) Nach J. Möller.

Windenknöterich, Polygonum convolvulus *L.*

Die Knötericharten bilden einen steten Begleiter des Leinmehles und kommen auch oft im Rapskuchen und in der Kleie vor.

Sie zeichnen sich makroskopisch durch die roten bis braunschwarzen, glänzenden, schildförmigen Fruchtschalen aus, welche zu dreien, um den Samen gefügt, die 3-kantigen Früchtchen bilden. Ihre Härte verdanken dieselben den radial gestellten, in der Tangentialansicht sternförmigen Palissaden. Dieselben stehen (Fig. 176) bei dem ampferblättrigen Knöterich säulenförmig um ein weites Lumen. Bei dem Windenknöterich sind sie käulenförmig entwickelt



Querschnitt.
I Fruchtschale, II Samenschale.
1 Epidermis, a Farbstoff, b Warzen auf der Epidermis, 1' Tangentialschnitt durch die Epidermiszellen, 2 und 3 farb- und gerbstoffhaltiges Parenchym, 6 Kleberzellen, 7 Stärkezellen.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

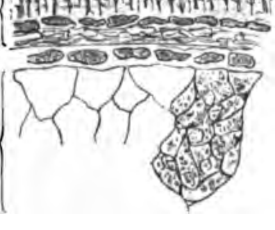
Fig. 176. Windenknöterich. (Vergr. 200.) Nach C. Böhmer.

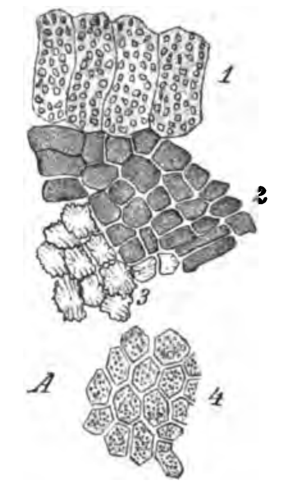
und auf der Schalenoberfläche von zahlreichen Warzen bedeckt. Die Stärkezellen führen dicht aneinander gepreßte und daher polyedrische, mit zentraler Höhlung versehene Stärkekörnchen.

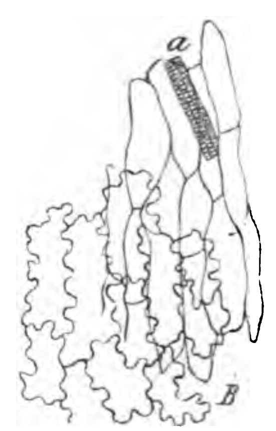
Gänsefuß, Chenopodium album *L.*

Der Samen des Gänsefußes, auch Ackermelde genannt — im Gegensatz zu den eigentlichen Melden, den Atriplex-Arten — kommt sehr häufig in den Kleien und Ölsamen-Rückständen vor; derselbe enthält bei 12,22 % Wasser, 15,29 % Protein, 6,51 % Fett, 20,31 % Rohfaser reichlich feinkörnige Stärke, weshalb er in Zeiten der Not wohl zur Brotbereitung verwendet wird.

Für die mikroskopische Erkennung dieses Unkrautsamens sind besonders wichtig die zur Samenschale gehörenden Schichten 1, 2 und 3 (Fig. 177), von denen die der Oberhaut aus ziemlich niedrigen, rotbraun gefärbten Zellen bestehen, deren Lumina in der Flächenansicht die feingrubige Punktierung hervorrufen. Darunter liegen dünnwandige, 4- bis 6-seitige, ebenfalls mit dunkelrotbraunem Farbstoff angefüllte Zellen. Die schwach bräunlichgrau gefärbte Zelllage der inneren Samenschale zeichnet sich durch feinnetzige Streifung der Membran aus.







Querschnitt (mit Lauge gequollen).

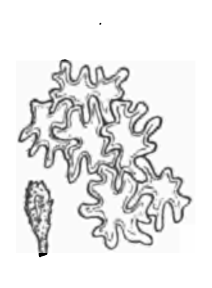
Flächenansichten. A Schichten, 1, 2 u. 3 zur Samenschale, 4 zum Keimnährgewebe gehörig. B Schichten des Perigonhäutchens mit Gefäßbündelrest a.

Fig. 177. Gänsefuß. Nach C. Böhmer.

Ackerspörgel, Spergula arvensis *L.*

Die Bestandteile des Samens von Ackerspörgel kommen nicht selten als Verunreinigung in den Mehlen, Kraftfuttermitteln, besonders dem Leinkuchen und -mehl vor.

Der Ackerspörgel verrät sich leicht in einem Mehl oder Futtermittel, welches mit Säure und Alkali behandelt sein muß, durch seine sternförmig fest ineinandergefügten Oberhautzellen, denen einzelne keulenförmige Gebilde aufgesetzt sind. Zuweilen sind diese Trichome abgefallen und erscheinen dann in ihrer eigentümlichen Form frei in dem Präparat.





(Vergr. 115.) (Vergr. 330.)
Samenhülle mit keulenförmigem Gebilde der Epidermis.
Fig. 178. Ackerspörgel. Nach Benecke.

Steinnuß, Phytelephas macrocarpa *R.* und *P.*

Die Abfälle bei der Bereitung der Knöpfe aus Steinnuß (Phytelephas macrocarpa *R.* und *P.*) werden sowohl für sich allein in den Handel gebracht, als auch besonders zur Verfälschung von Kleien und Futtermehlen verwendet. Ihr Futterwert ist gleich Null.

Äußerst kennzeichnend für die Steinnuß sind die außergewöhnlich stark verdickten Zellen des den weitaus größten Teil des Samens einnehmenden Endosperms; diese Zellen sind farblos, gestreckt und gleichmäßig verdickt; die Membranen sind von eigentümlichen, am Grunde knopfartig erweiterten Poren durchsetzt (Fig. 179). Die Samenschale, die jedoch im Vergleich zu der großen Masse des Endosperms nur einen geringen Bruchteil der Steinnuß ausmacht, besteht nur aus sklerotisch verdickten Elementen von verschiedener Form und Größe; besonders kennzeichnend sind die ungleich verdickten Faserzellen (Fig. 180).

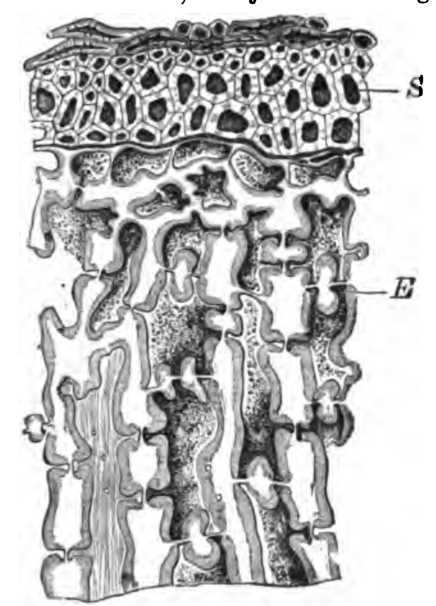


Fig. 179.
Steinnuß. Querschnitt. Nach J. Möller.
S die Samenschale, E das Endosperm aus ungemein verdickten, porösen Zellen mit wenig Inhalt.



Fig. 180.
Steinnuß. Zellen der Samenschale. (Vergr. 160.) Nach J. Möller.
sp eine kleine Spiroïde aus den die Samen umspinnenden Gefäßbündeln.

Sägemehl.

Als eine Verfälschung gröbster Art, die hier und da in den Kraftfuttermitteln beobachtet wird, muß der Zusatz von Sägemehl bezeichnet werden. Der Nachweis derartiger Holzbestandteile bietet keine Schwierigkeit; dieselben können selbst schon mit bloßem Auge oder besser mit der Lupe an den gelben Pünktchen erkannt werden, wenn man etwas der gepulverten Substanz in einen Tropfen Kalilauge legt. Untersucht man diese Objekte mittels des Mikroskopes, so läßt sich mit Sicherheit aussagen, ob sie in der Tat Holzbestandteile sind, sogar ob sie einem Laub- oder Nadelholz angehören.

Fig. 181, S. 396, bringt die Elemente des Nadelholzes zur Anschauung, wie dieselben im mikroskopischen Präparat beobachtet werden.

Der Holzkörper besteht zum größten Teil aus Tracheïden und Markstrahlenzellen, während Parenchymgewebe seltener angetroffen wird.

Die Tracheïden, lange, spindelförmige, ansehnlich verdickte, an den Enden geschlossene Zellen, sind bei den Nadelhölzern dadurch gekennzeichnet, daß sie an zwei gegenüberliegenden Seiten eine, selten zwei Reihen großer behöfter Tüpfel tragen. Da die Nadelhölzer zum weitaus überwiegenden Teil aus Tracheïden be-

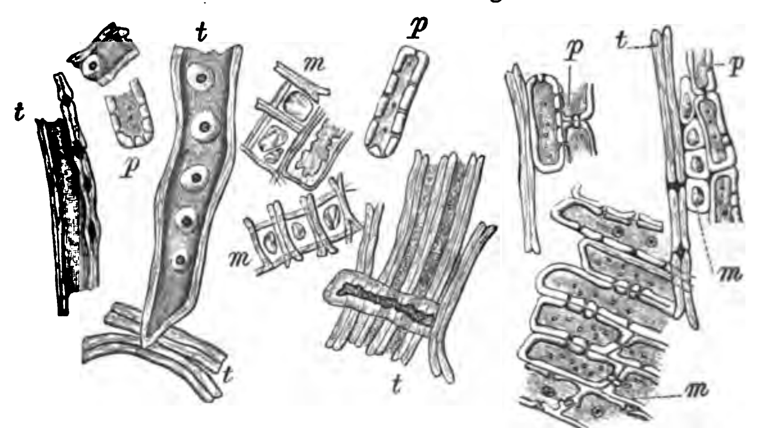


Fig. 181. Elemente des Nadelholzes. (Vergr. 160.) Nach J. Möller.
t Tracheïden, p Holzparenchym, m (oben) Markstrahlen der Föhre, m (unten) Markstrahlen der Fichte.

stehen, von denen man stets Bruchstücke mit den äußerst kennzeichnenden Tüpfeln antreffen wird, so ist der Nachweis von Nadelholz ein verhältnismäßig leichter.

Die Markstrahlen sind daran erkenntlich, daß sich die großen Tracheïden im rechten Winkel kreuzen, die Fragmente daher ein gegittertes Relief zeigen.

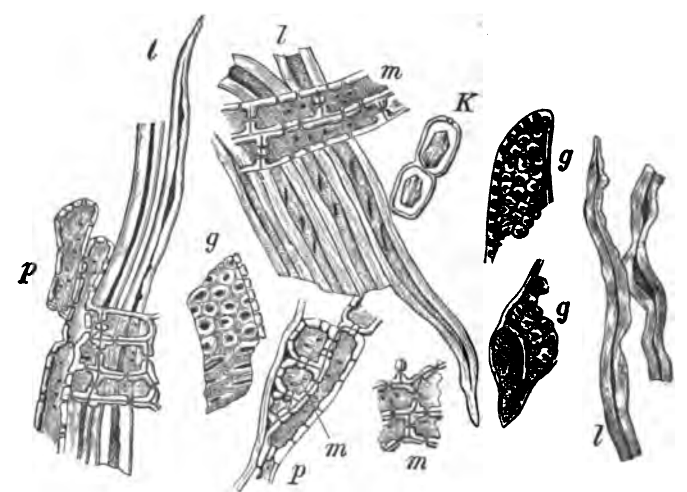


Fig. 182. Elemente des Laubholzes. (Vergr. 160.) Nach J. Möller.
K Kristallzellen, p Holzparenchym, m Markstrahlenzellen, l Libriform- oder Holzfasern, g Gefäße.

Der Bau ihrer Zellen und die Anordnung in den Markstrahlen sind für bestimmte Gruppen der Nadelhölzer oft verschieden, so daß man nach ihnen die Holzart bestimmen kann. So z. B. erkennt man die Föhrenarten (Pinus) an den zackig verdickten und fensterartig getüpfelten Markstrahlenzellen; die Fichte (Picea) an den

Tracheïden, welche die sonst aus Parenchym bestehende Markstrahlenfläche oben und unten abschließen. Die Markstrahlenzellen der Tanne (Abies) bestehen dagegen nur aus Parenchymgewebe.

Dieselben Bestandteile wie beim Nadelholz finden sich auch im Laubholze (Fig. 182); dazu kommt aber noch ein weiteres Formelement, welches gerade die Hauptmasse ausmacht, nämlich die Holzfaser im engeren Sinne oder das Libriform.

Die Erkennung der Holzfaserzellen, welche als sehr lange, stark verdickte Fasern erscheinen, deren Wand von spärlichen, schief gestellten Spalten durchsetzt ist, bildet kein kennzeichnendes Merkmal, da viele andere Pflanzen ganz ähnliche Elemente besitzen.

Wie für Nadelholz, so sind auch zur Erkennung der Laubhölzer die Tracheïden die entscheidenden Elemente. Dieselben sind dicht besetzt mit kleinen behöften Tüpfeln mit rundlichen, elliptischen, oft auch polygonalen Konturen.

Die Zellen der Markstrahlen und das Parenchym sind in bezug auf ihre Menge, Gestaltung und Verteilung für manche Laubhölzer wohl kennzeichnend.

Im allgemeinen kann man indes behaupten, daß mit dem Alter der Bäume die Zellen in ihren Formen so sehr wechseln, daß eine sichere Unterscheidung der Laubholz-Arten viel schwieriger als bei den Nadelhölzern ist.

Moostorf, Sphagnum-Torf.

Der trockne Moostorf (Torfmull) wird vielfach zur Aufsaugung von Melasse verwendet (vergl. S. 261).



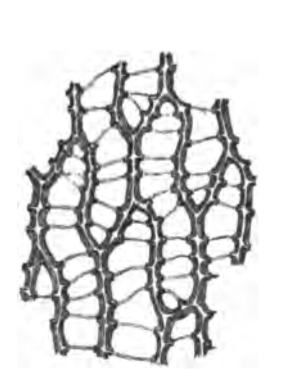


Fig. 183. Fig. 184.
Blättchen eines Sphagnum-Mooses. Fig. 183 ganzes Blättchen. (Vergr. 1 : 50.) Fig. 184 ein Teil des Blättchens, stärker vergrößert. (Vergr. 1 : 200.) Nach A. Bömer.



Fig. 185.
Stengel eines Sphagnum-Mooses. Bei a sind die Ansatzstellen der Blättchen sichtbar. (Vergr. 1 : 50.) Nach A. Bömer.

Man erkennt den Moostorf (Sphagnum-Torf) in Melassefuttermitteln sehr leicht an dem zierlichen Bau der Blättchen (Fig. 183 und 184). Die eigenartige Struktur bedingt, daß das Sphagnum-Moos große Mengen von Flüssigkeiten aufsaugen kann.

Kaffeesamenschale.

Die Fruchtschalen des Kaffees (Coffea arabica *L.*), welche etwa 14,00 % Wasser, 8,65 % Protein, 0,45 % Koffein, 1,60 % Fett, 4,80 % Gerbsäure, 31,10 %

Rohfaser und 7,80 % Asche enthalten, werden im gemahlenen Zustande vielfach zur Verfälschung der Futtermittel, besonders der Mahlabgänge der Getreidearten benutzt.

Das pergamentartige Endokarp der Samen, die sog. Pergamenthülle (Fig. 186 und 187), besteht aus einem zähen und festen, im trocknen Zustande aber ziemlich spröden Gewebe aus sehr vielgestaltigen (vergl. Fig. 187), dickwandigen Sklerenchymelementen, die in verschiedenen Richtungen in der Wand geschichtet liegen.

Sowohl in der Flächenansicht wie auch in der Form der einzelnen Sklerenchymelemente sieht dieselbe der Erdnußhülse (S. 343) sehr ähnlich.

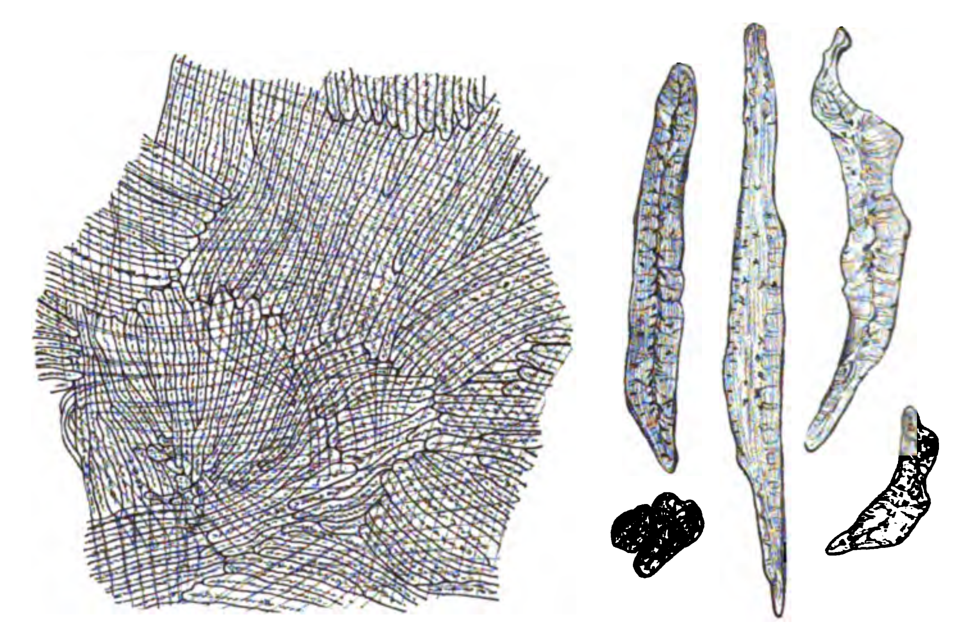


Fig. 186. Kaffeeschale. Flächenansicht des Endokarps (Pergamenthülle). (Vergr. 1:100.) Nach A. Bömer.

Fig. 187. Kaffeeschale. Einzelne Sklerenchymelemente des Endokarps (Pergamenthülle). (Vergr. 1:200.) Nach A. Bömer.

V. Die Pilze der Futtermittel.

Die Futtermittel enthalten stets die vegetativen und Dauer-Formen zahlreicher Pilze. Teils sind diese für Pflanzen pathogene Arten, teils Saprophyten, die schon auf den Rohstoffen vorhanden waren oder bei der Herstellung von Futtermitteln aus diesen in sie hineingelangten. In selteneren Fällen kommen auch tierpathogene Pilze vor.

Von den parasitär auf den Pflanzen lebenden Pilzen kommen in Futtermitteln am häufigsten folgende Arten vor:

1. Pilze in Futtermitteln, die von den Getreidearten und Futtergräsern stammen.

A. Die Brandpilze, Ustilagineae. Aus dieser Familie sind besonders zu nennen:

Der Stein- oder Stinkbrand des Weizens, Tilletia Caries und T. laevis, der Flugbrand des Weizens, Ustilago Tritici, der Gerste, U. Jensenii und U. nuda, des Hafers, U. Avenae, der Beulenbrand des Maises, U. Maydis, der Roggenstengelbrand, Urocystis occulta, und von den auf Futtergräsern schmarotzenden

Arten U. longissima auf Glyzeria-Arten und U. echinata auf Phalaris arundinacea. Die braun bis schwärzlich gefärbten Chlamydosporen der Getreidebrandpilze entstehen bei den meisten Arten in den Blüten, die je nach Art des Pilzes ganz oder bis auf die Spelzen oder die Samenhülle zerstört und in eine braune Masse verwandelt werden. Die Tilletia-Arten entwickeln ihre Sporen in den Samen und zerstören diese bis auf die Samenhülle. Von Urocystis occulta werden Halme, Blätter und Blattscheiden des Roggens befallen. Ustilago Maydis bildet auf Blättern, Blattscheiden und in den Blütenständen Brandbeulen, die mit den Brandsporen erfüllt sind. Ustilago longissima und U. echinata erzeugen auf den Blättern der von ihnen befallenen Gräser braune Längsstreifen, in denen die Sporen liegen.

Die wichtigste der Brandpilzarten ist Tilletia Caries, die im Fruchtknoten des Weizens, Dinkels und Spelzes schmarotzt, die Samenhaut aber nicht zerstört, so daß die mit den Brandsporen erfüllten Körner bei der Ernte im Getreide bleiben und erst beim Dreschen oder Mahlen zerstört werden und ihren Inhalt auf Korn und Mehl entleeren. Dem Mehle von solchem Weizen ist daher nicht selten die Brandmasse beigemengt, wodurch es eine unreine Farbe und einen widerlichen Geruch nach Heringslake annimmt. Geringe Beimengungen können jedoch unbemerkt bleiben und erst

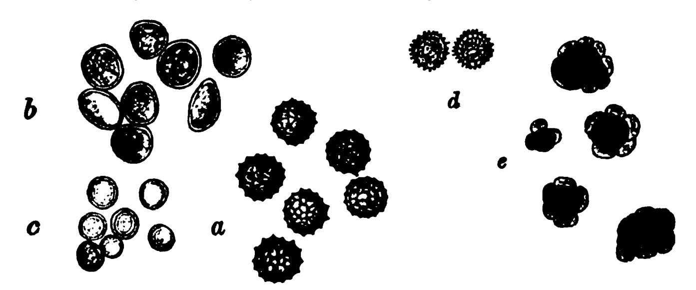


Fig. 188. Brandsporen. (1:300.)
a von Tilletia Caries, b von T. laevis, c von Ustilago Jensenii, d von U. Maydis, e Sporenknäuel von Urocystis occulta, in denen nur die dunkleren Sporen keimfähig sind.

im Gebäck, das davon bläulich wird, Verdacht erwecken. Weniger häufig in Mehl und Kleie sind die Sporen der anderen auf den Getreidearten schmarotzenden Brandpilze, da ihre nach der Zerstörung der Blütenspelzen frei liegenden Sporen meist von Wind und Regen vor der Ernte zerstreut werden.

Der mikroskopische Nachweis von Brandsporen im Mehl oder in Futtermitteln ist ebenso einfach wie sicher. Die Sporen sind kugelige Zellen mit derber Membran, welche glatt oder, wie beim Steinbrand, netzig verdickt, braun, selten farblos sind. Mit Stärkekörnern können die Sporen nicht verwechselt werden, wenn man dem Objekt etwas Jodlösung zusetzt. Durch Aufschließen der Kleien mit verdünnter Natronlauge werden die Brandsporen noch leichter sichtbar.

Die Sporen der verschiedenen Ustilagineen unterscheiden sich nach Größe, Zeichnung und Farbe der Sporen (Fig. 188). Die Sporen von Tilletia Caries sind kugelrund, blaßbraun, durchscheinend, mit stark ausgebildeten netzförmigen Verdickungen und haben einen Durchmesser von 17 μ. Die Sporen der ebenfalls auf Weizen schmarotzenden Tilletia laevis besitzen eine glatte Membran.

Die Sporen der Flugbrandarten sind dunkelbraun und glatt, bei Ustilago nuda oval, bei den anderen Arten kugelrund, mit einem Durchmesser von 5—8 μ. Die von U. Maydis sind rund, dunkelbraun, feinstachelig und 9—12 μ dick. Bei Urocystis occulta sind mehrere Sporen zu Knäueln von rund 24 μ Dicke vereinigt, von denen aber nur einzelne größere keimfähig sind.

B. Die Rostpilze, Uredineae. Die zu den Uredineen gehörenden Parasiten befallen die verschiedensten vegetativen Teile der Getreidearten und Futtergräser. Es entstehen auf ihnen im Sommer zunächst gelb- bis rostrote kleine Flecken oder Streifen, die entweder regellos über die befallenen Organe verteilt oder reihenweise angeordnet sind. Später verschwinden diese Rostflecken und statt ihrer treten solche von schwärzlicher Färbung auf. Die verschiedene Färbung wird durch zwei Arten von Sporen bewirkt, die sich an dem an den Roststellen in der Pflanze schmarotzenden Pilzmycel bilden (Fig. 189). Die zuerst entstehenden Sporen, die Sommer- oder Uredosporen, sind gelb oder rötlich, die später entstehenden Winter- oder Teleutosporen dunkelbraun gefärbt. Die Uredosporen der verschiedenen Getreide- bezw. Gras-Rostarten unterscheiden sich in Gestalt und Färbung nicht wesentlich. Sie sind sämtlich einzellig, rund oder länglich, mit feinstacheliger Haut, langgestielt. Die Gestalt der Teleutosporen dagegen ist ziemlich verschieden und gibt ein gutes Unterscheidungsmerkmal ab. Auch die Form und Anordnung der Rostpolster auf der Pflanze kann als solches gut verwendet werden. Die Rostarten der Gramineen (Fig. 190) zeigen in dieser Beziehung folgendes Verhalten:

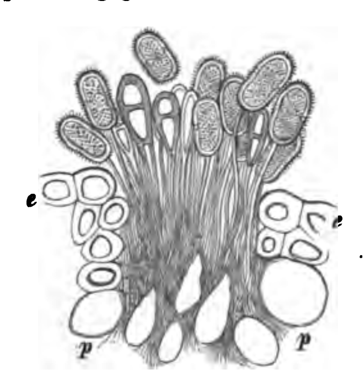


Fig. 189. Durchschnitt durch ein Rosthäufchen von Puccinia graminis mit Uredo- und einigen Teleutosporen. (200-fach.) Nach Frank. e Epidermiszellen des Halmes, p zwischen den Zellen vegetierendes Pilzmycel.



Fig. 190. Teleutosporen von Puccinia graminis (a), P. dispersa (b), P. coronifera (c). (320-fach.) Nach Frank.

Puccinia graminis, Schwarzrost	Sporenlager oft in längeren Streifen; dunkelbraun	Sporen zweizellig, verkehrt eiförmig, stark gewölbt, langgestielt.
Puccinia glumarum, Gelbrost	Uredolager in langen Strichen; zitronengelb	Sporen zweizellig, am Gipfel abgeflacht oder unregelmäßig kegelförmig ausgezogen, kurzgestielt.
Puccinia dispersa, Braunrost des Roggens; Puccinia triticina, Braunrost des Weizens	Uredolager ordnungslos über die ganze Blattfläche zerstreut; dunkelbraun	Sporen zweizellig, lang keulenförmig und unsymmetrisch, kurzgestielt.
Puccinia simplex, Zwergrost	Uredolager ordnungslos zerstreut; hellbraun	Sporen meist einzellig, kurzgestielt.
Puccinia coronifera	Uredolager ordnungslos zerstreut; hellbraun	Sporen zweizellig, obere Zelle mit zackigen Fortsätzen versehen, kurzgestielt.

Die hier genannten Rostarten zerfallen in zahlreiche spezialisierte, d. h. bestimmten Gramineenarten angepaßte Formen, die äußerliche Unterschiede nicht aufweisen. Puccinia simplex lebt nur auf Gerste, P. dispersa und triticina nur auf Roggen bezw. Weizen. Die Teleutosporen der Rostpilze kommen zuweilen auch in Mehlen und Kleien vor und lassen sich darin mikroskopisch ohne weitere Präparation sehr leicht erkennen.

C. Der Meltaupilz, Erisyphe graminis ***D. C.*** Dieser zu den Perisporieen gehörende Pilz bildet auf den Blättern der Gramineen, manchmal auch auf den Spelzen weiße mehlartige Überzüge, die aus dem Mycel des Pilzes bestehen, das nur durch Haustorien mit der Nährpflanze in Verbindung steht. Von dem Mycel erheben sich kurze, senkrechte Hyphen, an deren Spitze eine oder mehrere ovale, einzellige Konidien abgeschnürt werden. Später erscheinen runde, bräunliche, allseitig geschlossene Perithecien, die an der Außenfläche sogenannte Stützfäden tragen. Sie enthalten mehrere Schläuche mit 4—8 ovalen Sporen (Fig. 191).

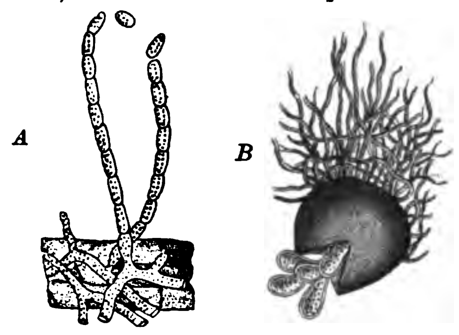


Fig. 191. Meltaupilz. Erisyphe graminis. A Mycel mit Konidienträgern auf einem Weizenblatt. (60-fach). B Aufgedrücktes Perithecium mit unreifen Schläuchen. (100-fach). Nach Frank.

Auch die Meltaupilze der verschiedenen Gramineen sind wie die Rostpilze vermutlich spezialisierte Formen.

D. Der Mutterkornpilz, Claviceps purpurea ***Tul.*** Das Mutterkorn, das seiner Form nach für ein verändertes Roggenkorn gehalten werden könnte, ist das Dauer-

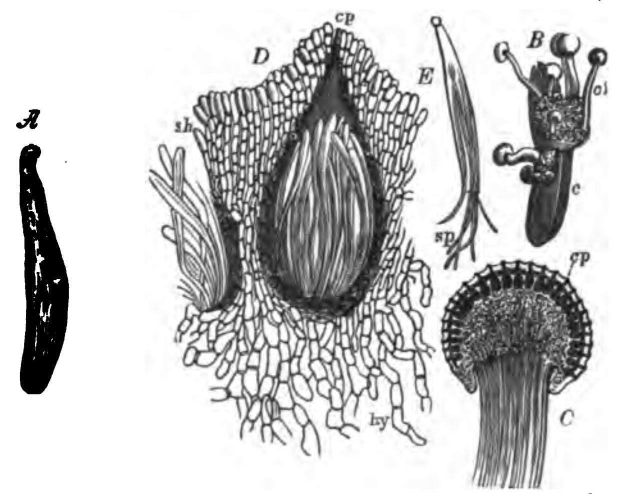


Fig. 192. Mutterkorn. Sklerotium und dessen weitere Entwickelung.
A ein reifes Mutterkorn (natürl. Größe), B ein mit Fruchtlagern cl bedecktes Mutterkorn c, C ein Fruchtlager in der Längsschnittfläche, cp die eingesenkten Perithecien (stärker vergrößert), D ein noch stärker vergrößertes Perithecium, hy Pilzgewebe, cp Mündung eines Peritheciums, sh Asken, E ein abgerissener Askus mit den unten hervortretenden Sporen sp (stärker vergrößert).

mycelium oder Sklerotium des zu den Pyrenomyceten gehörenden Pilzes Claviceps purpurea. Es entsteht in der Weise, daß die Askussporen des Pilzes zur Blütezeit des Roggens den jungen Fruchtknoten infizieren und ihn allmählich ganz durchwuchern. Er

nimmt eine mehr längliche Gestalt an und es entsteht so ein weißlicher, ziemlich großer, auf der Oberfläche Sporen abschnürender Mycelkörper, der einen süßen Saft, den sog. Honigtau, abscheidet. Das fertige Mutterkorn ist ein harter, an der Oberfläche schwarzvioletter, keulenförmiger Körper, der aus einer weißen, markartigen, pseudoparenchymatischen Masse verflochtener Pilzhyphen besteht. Auf diesem Sklerotium bilden sich im Frühjahre Fruchtkörper mit Perithecien, deren Askussporen abermals die Roggenblüte infizieren (Fig. 192, S. 401).

Das Mutterkorn kommt auch auf Weizen und Gerste, aber seltener als auf Roggen vor; ferner findet man es auf zahlreichen Gräsern. Auch hier handelt es sich zum Teil um spezialisierte Formen.

Der Nachweis des Mutterkorns in Mahlerzeugnissen kann entweder durch chemische Reaktionen oder durch mikroskopische Untersuchung oder Kombinierung beider geführt werden. Der chemische Nachweis beruht auf der Ausziehung des violetten Farbstoffes der Rindenhyphen (vergl. S. 271 u. 272).

Ein sicheres Urteil ist nur durch den mikroskopischen Nachweis zu erlangen. C. Böhmer empfiehlt, zunächst die zu untersuchenden Stoffe durch Äther

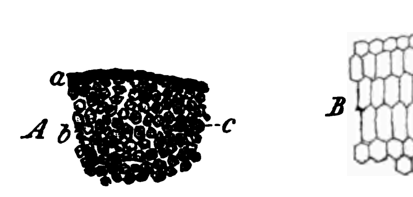


Fig. 193.
A Mutterkorn im Querschnitt. a Rinde mit Farbstoff, b Inneres, c Fetttropfen.
B Parenchym aus dem Gewebe eines Getreidekeimes. Nach C. Böhmer.

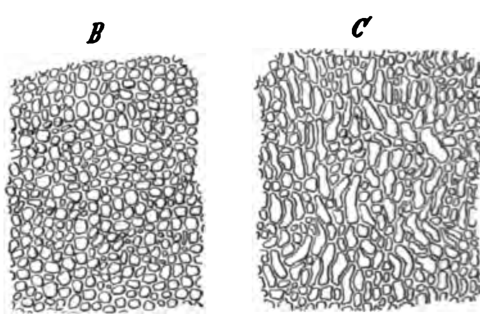


Fig. 194.
Mutterkorn. Inneres Gewebe: B im Querschnitt, C im Längsschnitt, durch Äther entfettet.

zu entfetten, dann mit salzsäurehaltigem Wasser längere Zeit durchzurühren und dieses einige Male mittels eines Meßzylinders zu dekantieren. Den Rückstand läßt man auf einem Porzellanteller abtropfen und sucht nun unter der Lupe alle rötlichen, rotbraunen oder grauen Teilchen heraus. Man kann auch etwa 5 g Kleie in einer Porzellanschale allmählich mit $^1/_2$ l Wasser anrühren, nach Zusatz von ein wenig verdünnter Salzsäure unter Erneuerung des Wassers eine Stunde lang kochen und im Meßzylinder dekantieren. Die Mutterkornteile der Rindenpartie erscheinen unter dem Mikroskop meist rosenrot, in Kalilauge violett; die Teile des inneren Scheingewebes sind farblos. Von dem Gewebe der Getreidekeime unterscheidet sich das des Mutterkornes durch die unregelmäßige Anordnung seiner polyedrischen Zellen.

E. Schwärzepilze. Mit diesem Sammelnamen bezeichnet man verschiedene Pilzarten, die teils als Parasiten auf dem Getreide leben, teils nur tote Pflanzenteile oder durch andere Einflüsse (besonders durch Frost, Dürre u. a.) schon geschwächte Pflanzen befallen. Ihr Luftmycel und ihre Konidien sind dunkelbraun gefärbt, so daß von ihnen stark befallene Pflanzen bräunlich oder schwärzlich aussehen. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind folgende:

a) Cladosporium herbarum *Pers.*, die Konidienform der Mycosphaerella Tulasnei. Der Pilz befällt parasitär nur geschwächte Pflanzen, ist aber besonders häufig auf Getreide, das während der Ernte oder auch nach der Reife noch auf dem

Halm stark beregnet ist. Er überzieht alle Pflanzenteile und erzeugt so die sogen. „Schwärze“ des Getreides. Sein Mycel wuchert auf der Epidermis, aber auch innerhalb der Gewebe. Das Luftmycel ist schwarzbraun, ebenso sind es die ovalen ein- bis vierzelligen Konidien, die an der Spitze der aufrechten, braunen Trägerhyphen in Reihen abgeschnürt werden (Fig. 195).

b) Alternaria *Nees*. Die Sporen der neben Cladosporium fast immer vorhandenen Arten dieser Gattung sind keulig, flaschenförmig, mauerartig geteilt, durch schmale Zwischenstücke zu Ketten verbunden. Als Parasit ist die auf Getreide vorkommende Art nicht beobachtet. Über die Zugehörigkeit zu einer Askusform ist bisher nichts bekannt (Fig. 195).

Fig. 195. Cladosporium herbarum und Alternaria. Aus der Spaltöffnung eines Weizenblattes tretende Konidienträger, die bei c Cladosporium-, bei d Alternaria-Sporen abschnüren. Bei e und links oben reife Sporen beider. (195-fach). Nach Frank.

c) Helminthosporium *Link*. Von dieser Gattung unterscheidet man auf Getreide zurzeit drei genauer bekannte Arten: H. gramineum, H. teres und H. avenae, von denen letztere auf Hafer, die beiden anderen Arten auf Gerste schmarotzen. Auch auf Weizen und manchen Gramineen findet man die eigenartigen Sporen dieser Pilze. Von den auf Gerste und Hafer beobachteten Arten ist H. gramineum ein gefährlicher Parasit, der nach Art der Brandpilze die ganze Pflanze durchwuchert und sie oft im Wachstum hemmt. Auf den Blättern solcher Pflanzen entstehen lange, schmale, braune Streifen, die später einreißen, so daß die Blätter zerschlitzt sind. H. teres und H. avenae sind wie die Rostpilze nur Blattpilze und anscheinend wie Cladosporium herbarum Schwärzeparasiten. Sie erzeugen braune Flecken auf den Blättern. Auf den braunen Blattflecken findet man bei allen drei Arten die braunen, aufrechten, sympodial verzweigten Konidienträger, welche die nur schwach gefärbten, wurmförmigen Konidien von 12—22 μ Dicke und 15—160 μ Länge tragen, die meist aus 2—6, manchmal aber auch aus 10—12 Zellen bestehen. Die Konidien sind bei allen Arten gleich (Fig. 196). Die Konidienform Helminthosporium gehört zu der Schlauchform Pleospora.

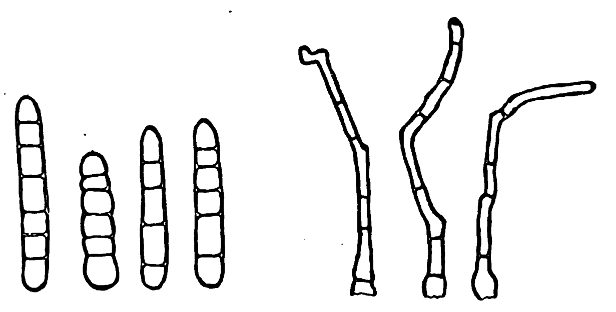


Fig. 196. Helminthosporium teres. Sporen und Konidienträger. (200-fach). Nach Ravn.

Die Sporen und die Konidienträger dieser Schwärzepilze findet man auch in Mehl und Kleie zuweilen, da auch die Getreidekörner von dem Mycel dieser Pilze teils auf der Oberfläche, teils im Gewebe durchwuchert werden. Der sogen. schwarzspitzige Roggen und Weizen, die „braun“- und blauspitzige Gerste verdanken ihre eigenartige Färbung dem braunen Mycel und den Sporen der Pilze oder braunen

Gummistoffen, die sich in den von dem Pilz durchwucherten Gewebsteilen bilden. Die Scheinfrüchte der Gerste sind meist auf der Innenseite der Spelzen infiziert durch diese Pilze, die während der Vegetationszeit auf den noch frei liegenden Fruchtknoten gelangt sind. Der sogen. Oer-rag (Taumelroggen) Schwedens und Ussuriens zeigt vorwiegend Schwärzepilze.

F. Getreideblattpilze. Unter diesem Namen faßt man eine ganze Reihe verschiedenartiger, meist unvollständig bekannter Pilze zusammen, die auf den Blättern

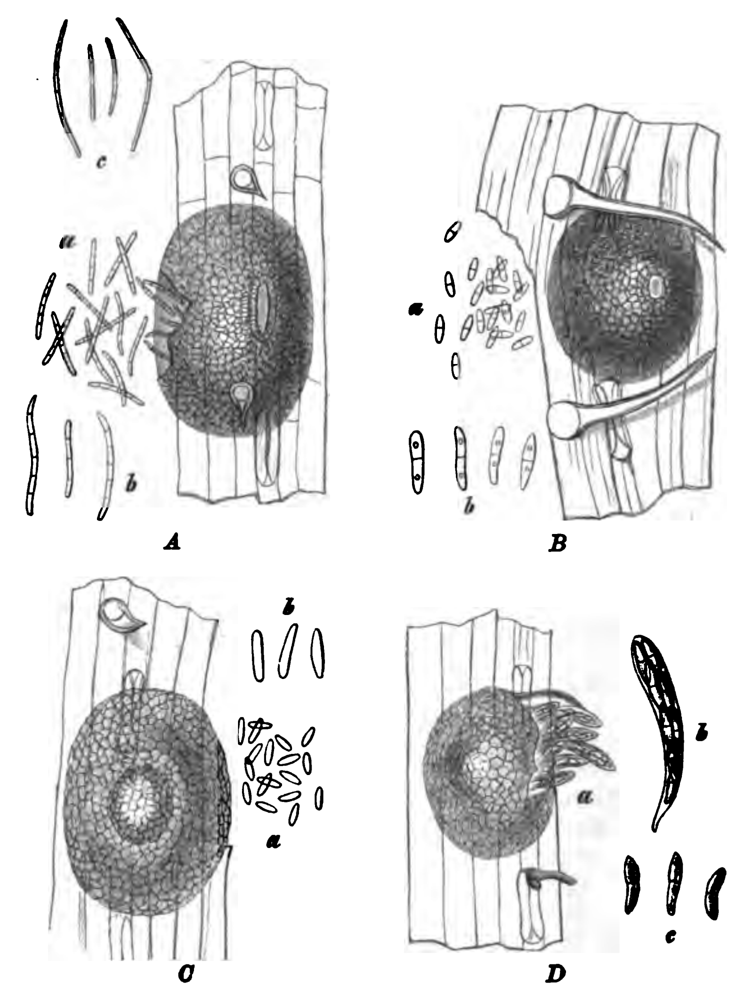


Fig. 197. A Septoria glumarum. Eine Pyknide unter der Blattoberhaut mit der Mündung an der Spaltöffnung, links aufgerissen mit heraustretenden Sporen a, 195-fach; bei b einige Sporen 320-fach; bei c Sporen der Septoria graminis, 320-fach. B Ascochyta graminicola. Eine Pyknide unter der Blattoberhaut. Bei a heraustretende Sporen, 195-fach; bei b einige Sporen 320-fach. C Phoma Hennebergii. Eine Pyknide unter der Blattoberhaut. Bei a heraustretende Sporen, 195-fach; bei b Sporen 320-fach. D Sphaerella exitialis. Ein Perithecium unter der Blattoberhaut. Bei a aus dem aufgedrückten Perithecium austretende Asci, 195-fach; bei b ein Askus mit 8 Sporen; bei c einige Sporen 320-fach. Nach Frank.

der Getreidearten, vorwiegend des Weizens, schmarotzen. Von ihnen seien folgende kurz erwähnt:

a) Septoria *Fries*. Mehrere Arten dieser Gattung erzeugen auf den Blättern ihre unter der Epidermis liegenden bräunlichen Pykniden, die lange, stabförmige, meist mehrfach septierte Sporen enthalten.

b) Ascochyta graminicola *Sacc.* erzeugt bräunliche Pykniden mit farblosen, elliptischen, zweizelligen Sporen.

c) Phoma Hennebergii *Kühn* erzeugt auf Blättern und Spelzen des Weizens schwärzliche Pykniden mit farblosen, elliptischen, einzelligen Sporen.

d) Sphaerella exitialis *Morini* erzeugt auf Blättern braune Perithecien mit mehreren Asci, die 8 eiförmige, farblose, zweizellige Sporen enthalten.

G. Der in den Samen der Lolium-Arten enthaltene Pilz. Die Samen von Lolium temulentum und L. remotum enthalten stets, die von L. perenne, L. italicum, L. arvense und L. Linicolum zuweilen zwischen dem Nucellarrest und der Aleuron-

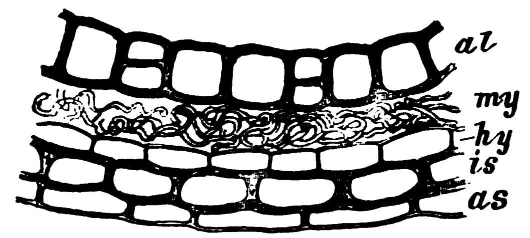


Fig. 198. Querschnitt durch die inneren Schichten der Loliumfrucht. as äußere, is innere Samenschale, my Mycelschicht, hy hyaline Schicht, al Aleuronschicht. (400-fach). Nach Hanausek.

schicht, soweit das Endosperm reicht, eine aus tangential zum Querschnitt verlaufenden Hyphen bestehende Pilzschicht. Dieser Pilz, dessen Züchtung noch nicht gelungen ist und dessen Fruktifikation man nicht kennt, wächst während der Entwickelung der Pflanze wie die Brandpilze mit ihr empor und entwickelt sich dann im Fruchtknoten zu der im Samen sichtbaren Schicht. Das in den Samen von Lolium temulentum enthaltene Mycel kann unter Umständen zum Nachweise dieses Unkrautsamens in Mahlerzeugnissen dienen, weshalb es hier angeführt sei. In Roggenkörnern, deren Mehl die sogen. Taumelkrankheit erzeugte, hat Prillieux ebenfalls das Mycel eines Pilzes, Phialea temulenta, beobachtet.

2. Pilze an den Rüben.

A. Blattpilze. a) Peronospora Schachtii *Fuckel* (der falsche Meltau). Auf der Unterseite der Blätter entstehen weißliche Schimmelrasen, die aus den Konidienträgern des Pilzes bestehen, der im Innern des Blattgewebes zwischen den Zellen schmarotzt (Fig. 199).

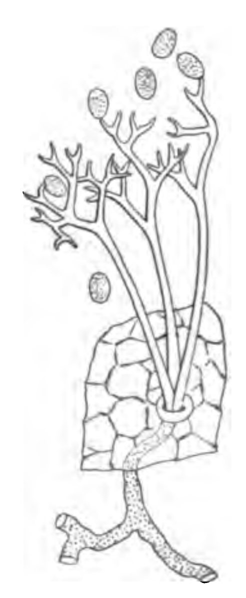


Fig. 199. Oberhaut eines Rübenblattes mit aus einer Spaltöffnung wachsenden Konidienträgern von Peronospora Schachtii. (440-fach). Nach Frank.

b) Uromyces Betae *Tul.* (Rübenrost). Auf den Blättern der Rüben erscheinen zuweilen rostrote und dunkelbraune Häufchen, die aus den Sporenlagern dieses Pilzes bestehen. Die gelben Uredosporen ähneln denen

der Getreideroste, dagegen sind die braunen Teleutosporen einzellig, rundlich bis oval (Fig. 200).

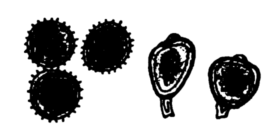


Fig. 200. Uredo- und Teleutosporen von Uromyces Betae. (440-fach). Nach Frank.

c) Cercospora beticola *Sacc.* (Blattfleckenkrankheit). Auf den erwachsenen Blättern der Rübe entstehen rundliche, graue Flecken mit rötlichem Rande von 1—2 mm Durchmesser, auf denen man die Konidienträger des Pilzes mit schwanzähnlichen, vielzelligen Konidien findet, der zwischen den Zellen des Blattes wächst (Fig. 201).

d) Sporidesmium putrefaciens *Fuckel* (Blattbräune). An den älteren Blättern treten große, gelbe Stellen auf, die unter Bräunung vertrocknen. Auf den toten Teilen findet man stellenweise schwärzliche Überzüge, die aus den Konidienträgern mit vielzelligen Keulensporen des in der Oberhaut lebenden Pilzes bestehen (Fig. 202).

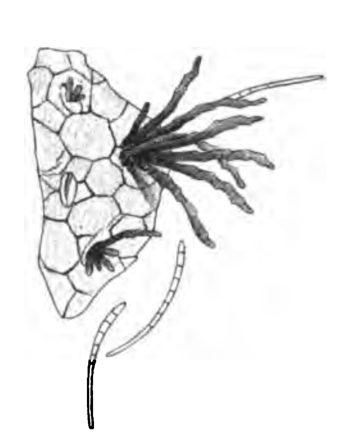


Fig. 201. Blatt mit Konidienträgern und Konidien von Cercospora beticola. (440-fach). Nach Frank.



Fig. 202. Blattoberhaut mit den Konidienträgern von Sporidesmium putrefaciens und Konidien. Links zweizellige elliptische Cladosporium-Sporen. (440-fach). Nach Frank.

B. Pilze der Rübenwurzel. a) Pilze der Trockenfäule. In trocknen Sommern sterben die jüngsten Herzblätter zuweilen plötzlich unter Schwarzwerden ab. Gleichzeitig entstehen an dem oberen Ende der Rüben an einer oder beiden Backen mißfarbige Stellen, unter denen das Fleisch etwas grau ist. Allmählich werden sie braun und mürbe und vergrößern sich; auch bei den eingemieteten Rüben geht der Absterbevorgang weiter. In dem kranken Gewebe findet man die Hyphen von Pilzen (Fig. 203), deren Fruktifikationsorgane sowohl auf der Oberfläche der kranken Stellen als auch auf den toten Blattstielen entstehen. Häufig findet man Pykniden von Phoma Betae *Frank* als kleine schwarze Pünktchen (Fig. 204), zuweilen auch die weißlichen Polster von Fusarium beticola *Frank* (Fig. 205).

b) Die Rübenschwanzfäule. Das Schwanzende des Rübenkörpers wird im Sommer zuweilen schwärzlich oder bläulich-grau, welkt und schrumpft ein. Das Innere ist tot, dunkler gefärbt und speckig. Die Urheber dieser Erkrankung sind

vermutlich Bakterien, die man in großen Mengen in den Zellen und auch in dem gesunden Teil der Rübe in den Gefäßen findet.

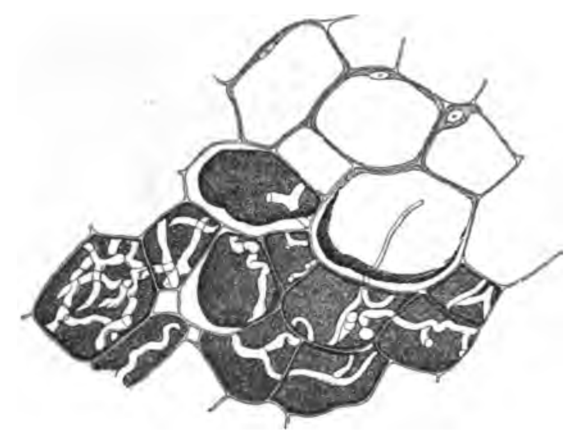


Fig. 203. Schnitt durch eine trockenfaule Rübe, in deren Zellen das Mycel von Phoma Betae wuchert. In den kranken Zellen ist der Protoplast gebräunt und zusammengezogen. Nach Frank.

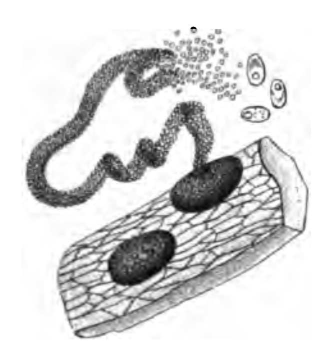


Fig. 204. Pykniden von Phoma Betae. Nach Frank.

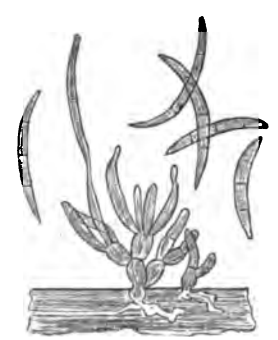


Fig. 205. Konidienträger mit Konidien von Fusarium beticola, aus einem kranken Rübenstück hervorwachsend. (440-fach). Nach Frank.

3. Pilze an den Kartoffeln.

A. Der Kartoffelpilz, Phytophtora infestans. Dieser zu den Peronosporeen gehörende Pilz erzeugt im Sommer an den Blättern große, braune, später trocken werdende Stellen, an deren Rand die Konidienträger des Pilzes als weißlicher Anflug bei feuchtem Wetter sichtbar sind, die aus dem in dem Blatte schmarotzenden unseptierten Mycel sympodial verzweigt oder unverzweigt aufsteigen. An den Spitzen der Verzweigungen entsteht eine ovale Konidie, die leicht abfällt (Fig. 206, S. 408).

Der Kartoffelpilz befällt nicht nur das Kraut, sondern auch die Knollen und ist ein häufiger

B. Erreger der Kartoffelfäule. Die von ihm befallenen Knollen zeigen an der Oberfläche eingesunkene, mißfarbige Stellen, an denen das Fleisch stark gebräunt, das Zellgewebe weich und schlaff ist. Zwischen den Zellen wuchert das querwandlose Mycel des Pilzes. Die Stärkekörner werden nicht verändert (Fig. 207, S. 408).

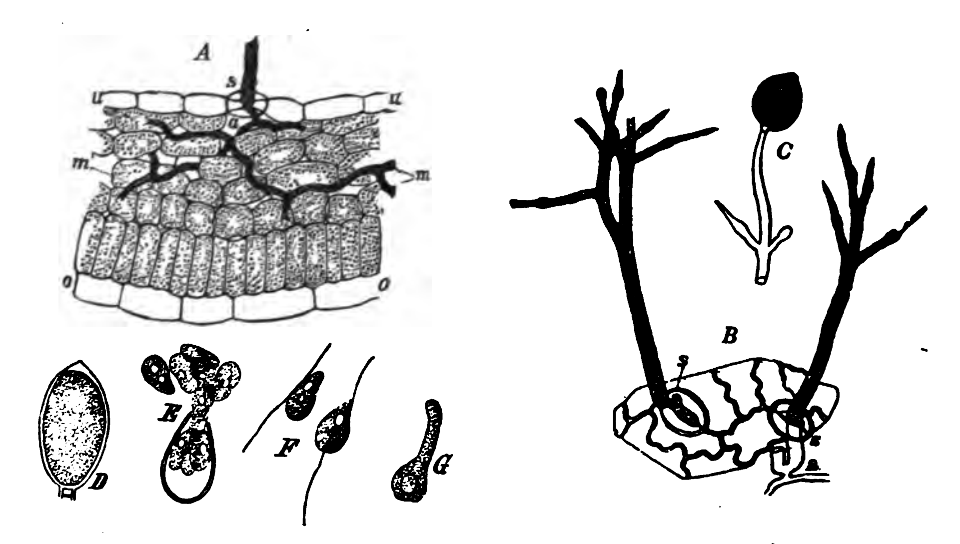


Fig. 206. Phytophtora infestans.
A Durchschnitt durch ein krankes Kartoffelblatt; m Mycel des Pilzes mit einem durch eine Spaltöffnung herausgewachsenen Ast s; u und o Epidermis der Unter- und Oberseite des Blattes. (170-fach). B ein Stückchen Epidermis mit den Spaltöffnungen s s, durch welche Fruchthyphen gewachsen sind. (200-fach). C ein Zweig der Fruchthyphe mit einer Spore. (300-fach). D eine reife Konidie. (500-fach). E eine reife Konidie in der Form eines Sporangiums keimend, die jungen Schwärmsporen ausschlüpfend. (400-fach). F zwei entwickelte Schwärmsporen. G eine aus einer Schwärmspore entstandene ruhende Spore mit Keimschlauch keimend. (400-fach).



Fig. 207. Phytophtora-Fäule der Kartoffel.
Zwischen den Zellen die Hyphen des Pilzes. Stärkekörner unverändert. (195-fach). Nach Frank.

Ein anderer Erreger der Kartoffelfäule ist nach Frank ein von ihm als Rhizoctonia solani beschriebener Pilz, der auf der Schale gesunder Knollen eine gutartige Pockenbildung verursacht, zuweilen aber auch in das Zellgewebe hineinwächst und sowohl in, als zwischen den Zellen wuchert (Fig. 208). Unter seiner Einwirkung schrumpfen die Stärkekörner ein und verschwinden schließlich ganz. Die Kartoffel wird wässerig-weich und nimmt das Aussehen einer gekochten Rübe an. Ein dritter Fäulniserreger ist der für gewöhnlich nur sekundär auf faulen Kartoffeln auf-

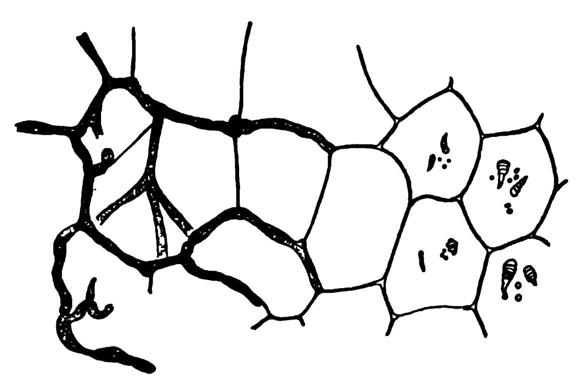


Fig. 208. Rhizoctonia-Fäule. Die Pilzfäden zwischen den Zellen. Letztere verlieren schnell die Stärkekörner. (195-fach). Nach Frank.

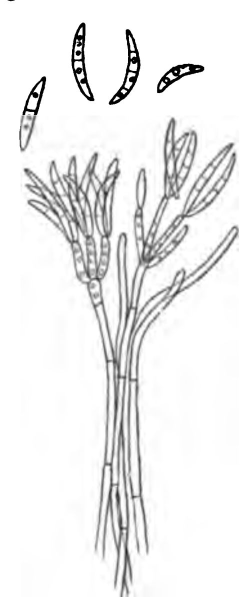


Fig. 209. Fusarium solani. Konidienträger mit Konidien. (320-fach). Nach Frank.

tretende Hyphomycet Fusarium Solani *Mart.*, der aber zuweilen auch gesunde Kartoffeln zum Faulen bringt. Sein septiertes Mycel wächst zwischen und in den Zellen und zerstört die Zellhäute, aber nicht die Stärkekörner. Auf der Oberfläche der faulenden Knollen entstehen weißliche Schimmelrasen, die aus den aufrechten, büschelartig verzweigten Konidienträgern bestehen, an deren Spitze sich spindelförmige, mehr oder weniger gekrümmte, mehrzellige Konidien abschnüren (Fig. 209).

Außer diesen höheren Pilzen treten auch Bakterien als die Erreger der Kartoffelfäule auf. Teils befallen diese Pilze gesunde Knollen, teils auch nur schon kranke oder tote. In ersterem Falle wird meist die Interzellularmasse gelöst, so daß sich die Zellen trennen; dagegen werden die Zellhaut und die Stärkekörner nicht verändert und die Bakterien befinden sich nur zwischen, nicht in den Zellen. Gleichzeitig wird der Protoplast getötet und der Zellsaft tritt aus, so daß die Kartoffel zu einem feuchten Brei zerfällt (Fig. 210). Wenn von solchen Bakterien befallene Knollen als Saatgut benutzt werden, so wandern die

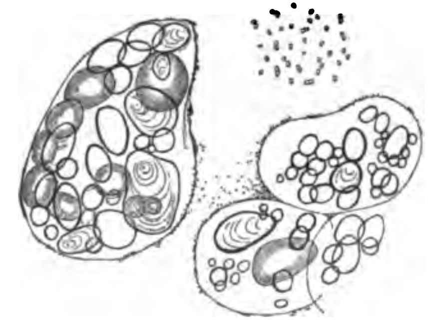


Fig. 210. Bakterienfäule der Kartoffel. Zwischen den auseinandergelösten Zellen die Bakterien. Stärkekörner unverändert. (320-fach). Nach Frank.

Pilze zuweilen auch auf die Basis der Stauden über und zersetzen diese zu einer schmierigen, schwärzlichen Masse. Solche „schwarzbeinigen“ Stauden gehen ein. Genauer beschrieben ist von solchen Bakterien besonders Bacillus phytophtorus *Appel*.

Die Fäulnis abgestorbener Knollen wird nach Wehmer stets durch zwei sporenbildende Stäbchenarten eingeleitet, von denen das eine, Amylobacter navicula, Zellulose, das andere, Bacillus II, Pektinstoffe löst.

Amylobacter navicula zeichnet sich durch die Spindelform seiner Zellen ($7-9 \times 1{,}5-3\ \mu$) und den Gehalt an Granulose aus. Bacillus II bildet lange, schlanke Stäbchen ($3-14 \times 0{,}7-1\ \mu$, im Mittel $7 \times 1\ \mu$), die nicht selten in Verbänden von 20—30 μ Länge angeordnet sind.

In späteren Fäulnisstufen findet man noch andere Stäbchen- und Kugelbakterien.

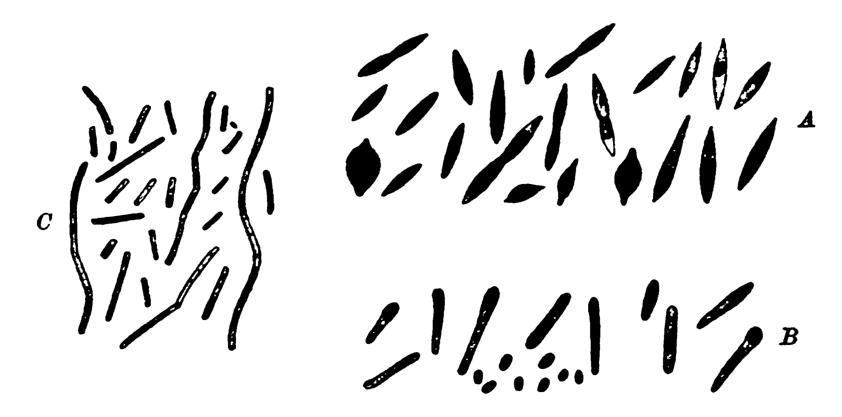


Fig. 211. Bakterien der Kartoffelfäule. A Amylobacter navicula, zum Teil mit Endosporen. B u. C Bacillus II. B Sporangien. C Stäbchen und Zellfäden. Nach Wehmer.

C. Der Schorf der Kartoffeln. Auf der Schale der sonst ganz gesunden Kartoffelknollen entstehen kleinere oder größere Flecken von rauher, runzliger Beschaffenheit, die manchmal eingesunken, manchmal etwas erhöht, manchmal auch in der Ebene der Schale liegen. Es ist ziemlich sicher, daß auch der Schorf durch Lebewesen erzeugt wird, doch ist über ihre Natur noch nichts bekannt.

D. Die Eisenfleckigkeit der Kartoffeln. In dem sonst ganz gesunden Fleisch der Knollen zeigen sich rostrote Flecken und Linien. Diese Erscheinung, die leicht mit Fäule verwechselt wird, hat damit nichts zu tun. Über die Ursache der Fleckenbildung weiß man nichts; Pilze sind daran nicht beteiligt. Da die eisenfleckigen Kartoffeln so haltbar wie normale sind, auch als Saatgut ohne Nachteile verwendet werden können, so handelt es sich nur um einen Schönheitsfehler, der auf ihren Wert als Futtermittel oder Saatgut keinen Einfluß hat.

4. Pilze an den Leguminosen.

A. Die Rostpilze. Auf den Blättern verschiedener Leguminosen entstehen rostrote, später schwarzbraune Flecken, die aus den Konidienträgern verschiedener Arten der Gattung Uromyces bestehen. Die Uredosporen ähneln denen der Gattung Puccinia, die Teleutosporen dagegen sind einzellig, rundlich, gestielt. Nach dem Bau der Sporenhaut der Teleutosporen kann man die einzelnen Arten bis zu einem gewissen Grade unterscheiden (Fig. 212, S. 411).

B. Die Meltaupilze. Auf den Blättern verschiedener Leguminosen entsteht im Spätsommer ein weißer Überzug, der aus dem Mycel und den Sporenträgern von Erisyphe Martii *Lev.* besteht. Später zeigen sich zahlreiche schwarze Punkte in dem weißen Mycel: die Perithecien des Pilzes. Die Formen dieses Pilzes entsprechen im ganzen denen von Erisyphe graminis. Die Waldwicke, Lathyrus silvestris, weniger

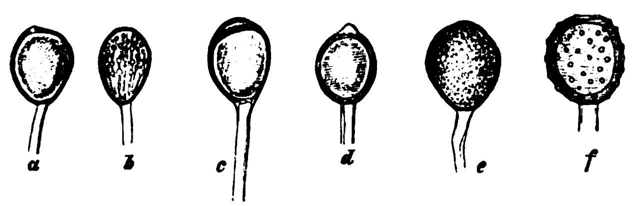


Fig. 212. Die Teleutosporen der Leguminosenroste.
a Kleerost (Uromyces apiculatus), b Luzernerost (U. striatus), c Wickenrost (U. Viciae Fabae), d Bohnenrost (U. appendiculatus), e Erbsenrost (U. Pisi), f Lupinenrost (U. Anthyllidis). (440-fach). Nach Frank.

andere Leguminosen, wird auch sehr stark von dem falschen Meltau, Peronospora Viciae *de By.*, befallen, deren Konidienträger denen von P. Betae gleichen.

C. Die Blattfleckenpilze des Klees. Auf den Blättern verschiedener Kleearten entstehen zahlreiche kleine, schwarze Flecken, die durch die Konidienträger eines Pilzes, Polythrincium Trifolii *Kze.*, gebildet werden. Polythrincium ist vermutlich die Konidienform (Fig. 213) eines Pyrenomyceten Phyllachora Trifolii *Fuckel*, dessen Perithecien auf den vertrockneten Blättern entstehen.

Auf den Blättern des Rot- und Weißklees werden etwas größere, gelbe, dann trockne, braune Flecken durch einen Askomyceten, Pseudopeziza Trifolii *Bernh.*, erzeugt, dessen Apothecien in der Mitte dieser Flecken entstehen (Fig. 214).

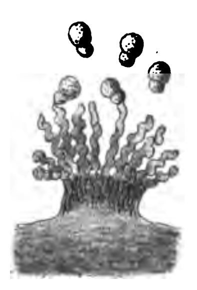


Fig. 213. Konidienträgerbüschel von Polythrincium Trifolii mit Konidien. (320-fach). Nach Frank.

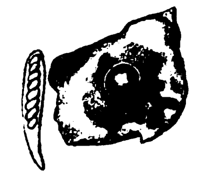


Fig. 214. Apothecium von Pseudopeziza Trifolii auf einem Kleeblatt. (20-fach). Daneben ein Sporenschlauch mit Sporen. (320-fach). Nach Frank.

D. Die Fleckenkrankheit der Bohne und Erbse. Auf den Hülsen der Bohne und Erbse entstehen durch Pilzinfektion braune, eingesunkene Flecken. Das Pilzmycel geht zuweilen auch auf die Samen über, deren Schale dann mißfarbige, braune, eingesunkene Flecken zeigt. Solche Samen sind sonst ganz normal ausgebildet und keimen auch, doch gehen die Pflanzen meist an der Infektion zugrunde. Der an den Bohnen auftretende Pilz ist Gloeosporium oder Colletotrichum Lindemuthianum *Sacc.*, der an den Erbsen: Ascochyta Pisi *Tib.* An den braunen Infektionsstellen zeigen sich bei beiden Krankheiten dunkle Punkte, die aus den Sporenlagern bezw. den Pykniden der Pilze bestehen (Fig. 216, S. 412). An Erbsensamen ist die Infektion durch den Pilz nicht immer ohne weiteres mit Sicherheit zu erkennen. Legt man aber verdächtige Samen zwischen feuchtes Fließpapier, so bricht durch die Schale mit Ascochyta infizierter Samen nach wenigen Tagen das Mycel und es entstehen an ihm die kennzeichnenden Pykniden.

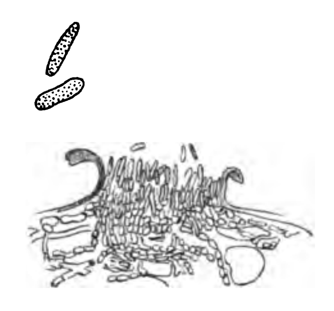


Fig. 215.
Sporenlager von Colletotrichum Lindemuthianum auf einem Bohnenfleck. (65-fach). Darüber zwei Sporen. (260-fach). Nach Frank.



Fig. 216.
Pyknide von Ascochyta Pisi. (200-fach). Daneben Sporen. (500-fach). Darunter zwei Erbsen mit Infektionsherden. Nach Frank.

5. Pilze an den Cruciferen.

A. Plasmodiophora Brassicae ***Wor.*** (Kohlhernie, Kropf). An den Wurzeln aller Abkömmlinge von Brassica Rapa, B. Napus und anderen Cruciferen entstehen zuweilen eigenartige Auswüchse, Geschwülste und Verästelungen von manchmal

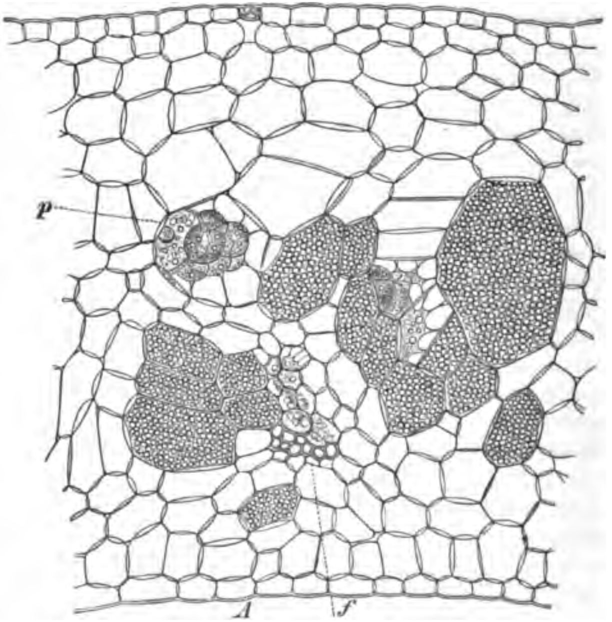


Fig. 217. Herniekranke Kohlwurzel. Durchschnitt. Bei p eine Zelle mit dem Plasmodium, in den anderen Zellen schon Sporenmassen. (620-fach). Nach Woronin.

riesigem Umfange. Sie werden durch vermehrte Zellteilung und Vergrößerung der Zellen veranlaßt, die durch den Reiz des im Zellinnern lebenden genannten Schleimpilzes hervorgerufen werden, dessen Plasmodien schließlich ganz in kleine, kugelrunde Sporen zerfallen.

B. Peronospora parasitica ***de By.;*** **Cystopus candidus** ***Lév.*** Diese zu den Peronosporeen gehörenden Pilze treten häufig an Cruciferen auf. Peronospora parasitica erzeugt weißliche Flecken an der Unterseite der Blätter, Cystopus candidus rundliche oder länglich erhabene, gelblichweiße Schwielen an Blättern, Stengeln und Blütenständen, wobei letztere meist sich krümmen und sehr verdicken. Die weißlichen Flecken bestehen bei beiden Arten aus den Konidienträgern, von denen die der Peronospora ganz denen der Peronospora Viciae gleichen, während die von Cystopus unverzweigt sind und an der Spitze Ketten von Konidien abschnüren (Fig. 218). Die Überwinterung der Pilze erfolgt durch Oosporen, die im Innern der Pflanzenteile gebildet werden.



Fig. 218.
Sporenlager von Cystopus candidus. (260-fach). Nach Frank.



Fig. 219.
Rapsblatt mit Konidienträgern und Konidien von Sporidesmium exitiosum. (260-fach). Nach Frank.

C. Sporidesmium exitiosum ***Kühn*** (Schwärze des Rapses). Auf den grünen Teilen des Rapses, besonders auf den Schoten, entstehen kleine, schwarzbraune Flecken, auf denen man die Konidienträger des im Innern des Gewebes schmarotzenden Pilzes findet (Fig. 219). Bei frühzeitigem Befall leidet der Raps sehr von diesem Parasiten. Auch in Rapskuchen findet man zuweilen die Sporen des Pilzes.

Die Beurteilung von Futtermitteln, die von parasitären Pilzen befallen sind.

Es wird vielfach behauptet, daß von parasitären Pilzen befallene Pflanzen Vergiftungen hervorrufen, die sich besonders auf die großen Nervenzentren erstrecken. In erster Linie werden die Brandpilze, von ihnen wieder Tilletia Caries und Ustilago Maydis als besonders giftig bezeichnet. Auch die Rostpilze der Gramineen (besonders die Uredosporen von Puccinia graminis und Puccinia arundinacea auf Schilf) und die der Papilionaceen sollen giftig wirken. Ebenso wird dies von Sporidesmium exitiosum, dem Rapsverderber, Polythrincium Trifolii, dem Kleeschwärzepilz, Epichloe typhina, dem Erstickungsschimmel der Gräser, den Erisypheen, Cladosporium herbarum u. a. behauptet. Demgegenüber muß aber hervorgehoben werden, daß zwingende Beweise für die Giftigkeit dieser Pilze oder der von ihnen befallenen Pflanzen nicht erbracht sind. Einwandfreie Fütterungsversuche liegen überhaupt erst für einige Brandpilze, Rostpilze und Cladosporium herbarum vor, und diese haben sämtlich ergeben, daß auch viel größere Mengen der betr. Pilze, als in der Praxis je aufgenommen werden, keine Krankheitserscheinungen hervorrufen. Nur bei kleineren Tieren wirken die Sporen von Tilletia Caries zuweilen tödlich und zeigen auch die von ihnen oft behauptete Einwirkung auf den schwangeren Uterus. Man darf aber trotz dieser negativ ausgefallenen Versuche nicht vergessen, daß stark von Pilzen befallene Pflanzen infolge des schnellen Absterbens ihrer Organe auch andere saprophyte Organismen oft in großer Menge, zuweilen auch mikroskopisch kleine Tiere enthalten, die auf gesunden Pflanzen fehlen und über deren Einwirkung auf den Tierkörper oder deren Stoffwechselerzeugnisse wir nichts wissen. Auch ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Ernährung von Parasiten befallener Pflanzenteile gestört ist und daß vielleicht schädliche Stoffwechselerzeugnisse entstehen. Man wird daher ein

stärker von parasitären Pilzen befallenes Futtermittel stets als minderwertig bezeichnen und bei seiner Verfütterung zur Vorsicht mahnen müssen. Durch eine Probefütterung mit kleinen Mengen wird sich leicht ein Urteil über die Bekömmlichkeit eines befallenen Futtermittels erzielen lassen. Von der Verfütterung von Leguminosen, die von Uromyces-Arten befallen sind, und von mit Puccinia arundinacea besetztem Schilf muß vorläufig ganz abgeraten werden. Zweifellos in hohem Grade giftig ist von den angeführten Pilzen, wie bekannt, das Sklerotium von Claviceps purpurea (Mutterkorn). Es ist nicht ausgeschlossen, daß die ziemlich kleinen Sklerotien der auf Futtergräsern lebenden Claviceps-Arten, die leicht übersehen werden, Vergiftungen durch andere Pilze vorgetäuscht haben.

6. Die in Futtermitteln vorkommenden saprophytischen Pilze.

A. Eumyceten. Von diesen kommen einige Arten der Mucoreen, der Perisporiaceen, ferner moniliaartige und andere Sproßpilze in Betracht.

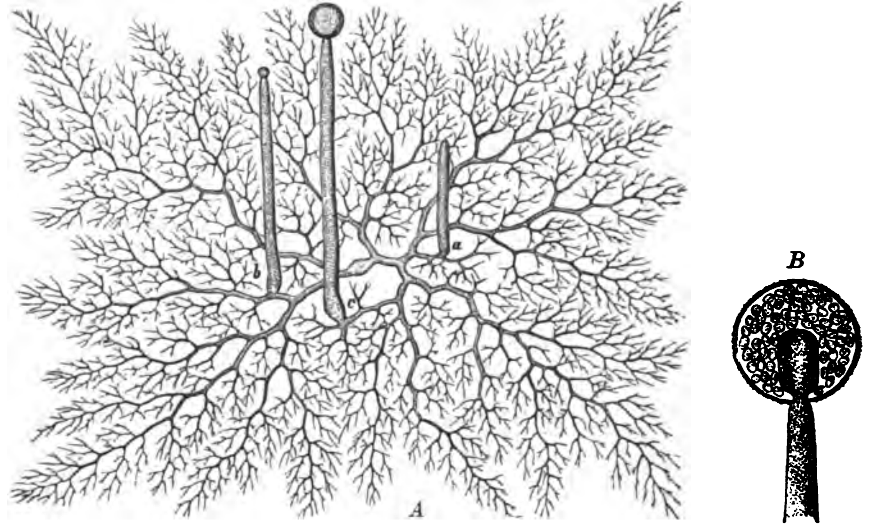


Fig. 220. A Mycel und Sporangienträger mit Sporangien von Mucor mucedo. (Schwach vergrößert). Nach Kuys Wandt. aus Reinkes Lehrbuch. B Querschnitt durch ein Sporangium.

Die zu den Zygomyceten gehörenden Mucoreen bilden ein kräftiges, weißes, scheidewandfreies Mycel, aus dem sich aufrecht starke, zuweilen unverzweigte, zuweilen auch monopodial oder sympodial verzweigte Träger erheben, an deren Spitze ein kugeliges Sporangium entsteht. Die Wand der Sporangien, die zahlreiche runde Sporen enthalten, berstet oder zerfließt bei der Reifung. Außer dieser ungeschlechtlichen kommt noch eine geschlechtliche Fruktifikation durch Zygosporen vor. Die wichtigsten Vertreter der Mucoreen sind folgende:

a) Mucor mucedo *L.*, eine sehr verbreitete Art, mit unverzweigten Sporangienträgern und großen, schwarzen Sporangien.

b) Mucor racemosus *Fresenius* ist seltener und hat verzweigte Sporangienträger mit kugeligen, 30—40 cm dicken, bräunlichen Sporangien.

c) Phycomyces nitens *Agardh*, eine besonders auf Ölkuchen häufige Art, mit 10—30 cm hohen Sporangienträgern und bis zu 1 mm dicken, schwarzen Sporangien mit gelblichen Sporen.

d) Rhizopus nigricans *Ehrenberg*, eine überall gemeine Art, deren Mycelfäden lange, stolonenartige Seitenzweige treiben, die im Bogen durch die Luft wachsen, mit ihren Enden die Unterlage berühren und hier eigenartige Haftorgane in Form rosettenartig angeordneter verzweigter Hyphen treiben (Fig. 221).

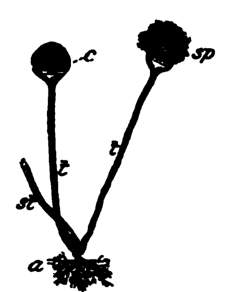


Fig. 221. Ein Stolo von Rhizopus nigricans mit Haftorgan und zwei Sporangienträgern. (80-fach). Nach Zopf.

Von den zu den Askomyceten gehörenden Perisporiaceen kommen vorwiegend in Betracht die Gattungen Eurotium (Aspergillus) und Penicillium. Das Mycel dieser Pilze ist wesentlich feiner als das der Mucoreen und in zahlreiche Zellen geteilt. Beiden Gattungen gemeinsam ist der Bau der Konidienträger. Sie sind unverzweigt, ein- oder mehrzellig und tragen an dem oberen Ende einfache oder verzweigte kleine, flaschenförmige Gebilde (Sterigmen), an deren Ende basipetal Konidienketten abgeschnürt werden. Bei den hier in Betracht kommenden Aspergilleen sind die Träger meist einzellig und am Ende blasenförmig angeschwollen, bei den Penicillien sind sie mehrzellig und bilden im oberen Teile kurze Zweige. Am Ende des Hauptfadens wie der Seitenäste entstehen Sterigmen. Für einige Arten ist auch die Schlauchform bekannt, die entweder direkt zur Ausbildung gelangt oder erst in einen sklerotiumartigen Ruhezustand übergeht, aus dem später die Schlauchbildung erfolgt. Die Schlauchformen der Aspergilleen werden meist als die Gattung Eurotium, die schlauchlosen als Aspergillus zusammengefaßt.

Die wichtigsten Arten sind:

α) Eurotium herbariorum *de By.* (Asp. glaucus) und E. repens, die häufigsten, wohl identischen, Arten der Aspergilleen. Die Konidien (Fig. 222)

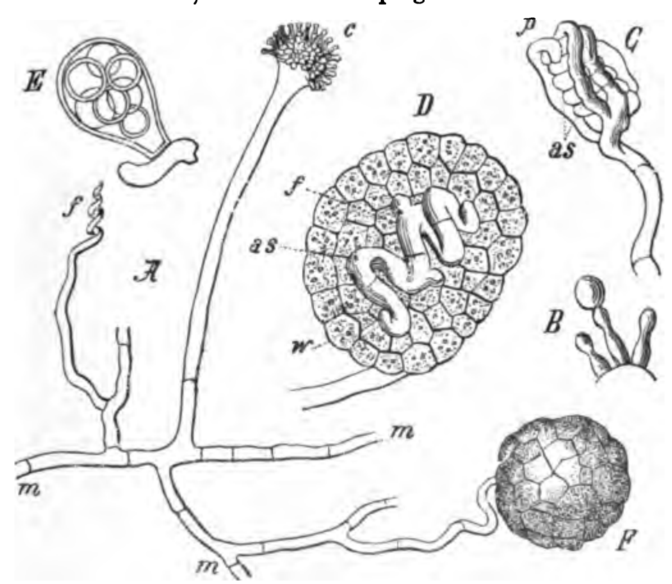


Fig. 222. Kolbenschimmel (Eurotium herbariorum oder Aspergillus glaucus).
A Mycelium m m m mit einem Konidienträger c und einem jungen Perithecium F. (190-fach).
B Kolbenförmiges Ende des Konidienträgers mit einigen Sterigmen, die Sporenabschnürung zeigend. (250-fach).
C und D Entwickelung der Perithecien; E ein Askus mit Sporen aus einem Perithecium. (600-fach).

sind in Masse blaugrün gefärbt, im einzelnen farblos, durchsichtig, rund und mit feinen Höckern besetzt.

Den Anfang der geschlechtlichen Fortpflanzung stellen korkzieherartig gewundene Äste, die Askogone, deren Windungen bald infolge näheren Zusammenwachsens eine hohle Schraube bilden, dar (Fig. 222 f, S. 415). Diese Äste heißen Askogone. An der untersten Windung dieser Organe entsteht das Pollinodium, welches, an dem Askogon emporwachsend, mit seiner Spitze der obersten Windung sich dicht anlegt. Nachdem durch Verschmelzung der beiden Geschlechtszellen eine Befruchtung eingetreten ist, umhüllt sich das Askogon mit einer Schicht polygonaler Zellen. Bald darauf treten in dem schraubenförmigen Gebilde des Askogons zahlreiche keulige Ausstülpungen auf, welche sich verzweigen und dicke, kurzkeulige Asci mit 8 Sporen entwickeln (Fig. 222 E, S. 415).

Bei der Reife lösen sich die Schlauchmembrane und nun liegen die Sporen in Gestalt bikonvexer Linsen und an der Kante mit einer Ringfurche versehen frei in dem brüchigen, äußerlich von einer schwefelgelben, harzartigen Masse bedeckten Perithecium.

Diese Askosporen erzeugen bei ihrer Keimung ein Mycelium, das zunächst Konidien und weiterhin wieder Perithecien entwickelt.

Dem Eurotium herbariorum sehr nahe verwandt ist eine als Eurotium medium *Meißner* beschriebene Schimmel-Art, die sich durch die Erzeugung eines tiefroten Farbstoffes auszeichnet und neben Eurotium herbariorum häufig in schimmeligen Ölkuchen auftritt.

β) Aspergillus flavus *de By.* unterscheidet sich von den genannten Arten durch die gelbe Farbe der Sporenmassen. Von dieser Art kennt man nur Sklerotien.

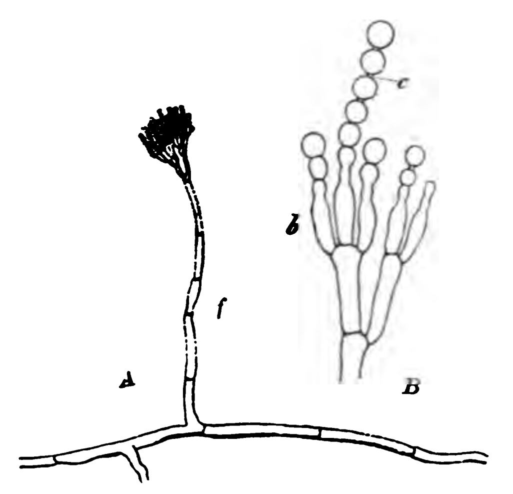


Fig. 223. Pinselschimmel (Penicillium glaucum). A ein Konidienträger f aus einer Mycelhyphe m entspringend; B das pinselförmig verzweigte Ende der Fruchthyphe mit den Sporenketten auf den Zweigenden. (430-fach). Nach Zopf.

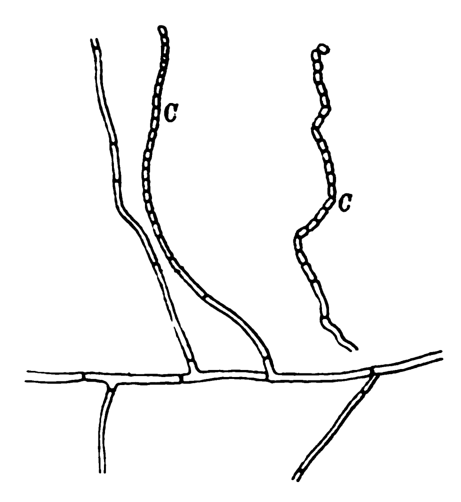


Fig. 224. Milchschimmel (Oidium lactis *Fresenius*). Mycel mit Konidienketten C. (390-fach). Nach de Bary.

Sie kommt etwas seltener auf Futtermitteln vor und entwickelt sich besonders bei höheren Temperaturen.

Von der Gattung Penicillium ist nur eine Art, P. glaucum *Link*, hier von Interesse. Es ist dies der gewöhnliche grüne Schimmel, die häufigste Art. Ihre Konidien sind in Menge blaugrün. Außer der Konidienfruktifikation (Fig. 223) bildet P. glaucum noch Sklerotien, aus denen später in ähnlicher Weise wie bei Eurotium die Schlauchfruktifikation entsteht.

Ein zuweilen in Futtermitteln auftretender Pilz ist der bekannte **Milchschimmel**, Oidium lactis. Er bildet gabelig verästelte, durchsichtige Hyphen, die sich in ihrem oberen Teil durch häufige Querwandbildung in Konidien auflösen (Fig. 224).

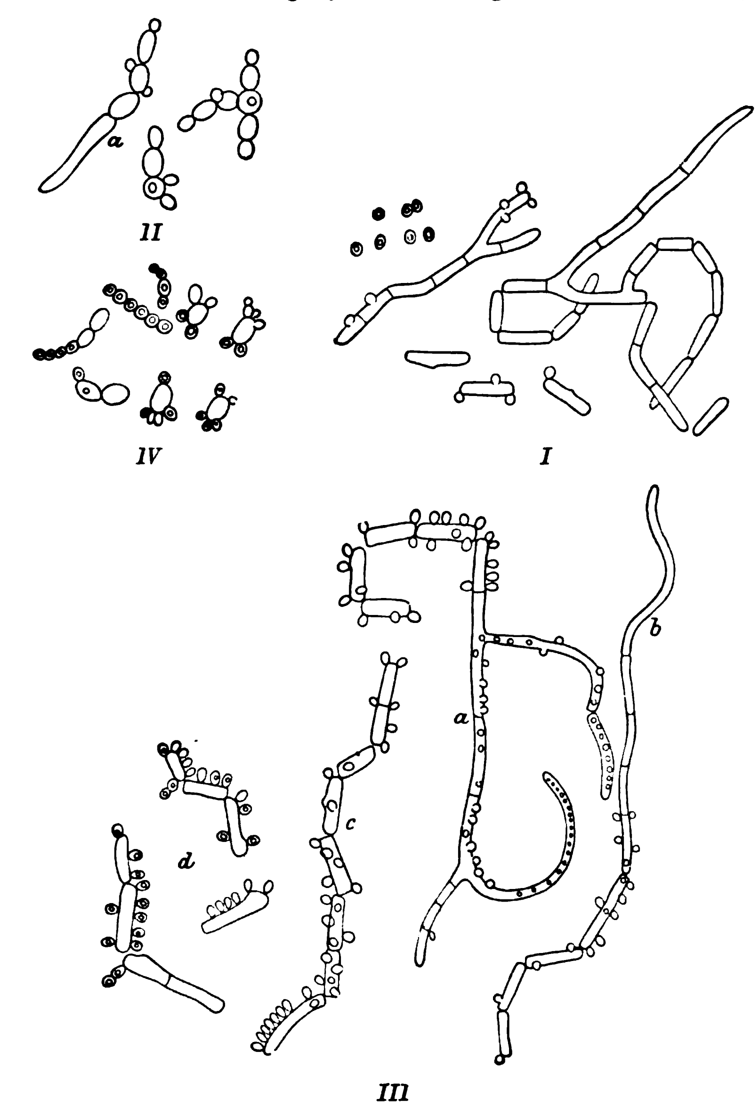


Fig. 225. **Moniliaartiger Schimmelpilz** aus verschimmeltem Baumwollesaatmehl. I Mycelfäden, zum Teil in Oidien aufgeteilt; diese zum Teil mit Konidien. II Torulakonidien und aus ihnen entwickelte Sproßmycele. III Mycelfäden, teilweise in Oidien aufgeteilt, mit reichlicher Konidiensprossung. IV elliptische Zellen mit runden Torulakonidien; Ketten von Torulakonidien. (500-fach.) Nach A. Spieckermann.

Dieses sind die einzigen bekannten Vermehrungsorgane. Über die systematische Stellung des Pilzes ist Sicheres nicht bekannt.

In den Ölkuchen und daraus hergestellten Mehlen findet man oft auch **monilia-artige Pilze**, die außer Fadenmycel auch Sproßmycel bilden und eine außer-

ordentliche Mannigfaltigkeit der Wuchsformen zeigen. Ihre Kolonien sind kreideweiß. Die Mycelfäden dieser Monilia-Pilze teilen sich wie die von Oidium lactis in gestreckte Oidien auf, aus denen in diesem Falle aber wieder kleine, kugelrunde torulaartige Zellen sprossen, die meist infolge ihres Fettgehaltes stark lichtbrechend sind. Diese Torulakonidien entwickeln auf geeigneten Nährböden anfangs meist ein Sproßmycel elliptischer Zellen, an dem erst etwas später wieder Mycelfäden auftreten. Ebenso wie die in Oidien aufgeteilten Fäden treiben auch die elliptischen. hefenartigen Zellen schließlich die kugelrunden, torulaartigen Zellen (Fig. 225, S. 417).

Ferner kommen in Futtermitteln Sproßpilze verschiedener Art, und zwar echte Saccharomyceten, Mycoderma- und Torula-Arten vor.

Die Schimmelpilze pflegen erst bei einem Wassergehalt der Futtermittel von 14—15 % aufzutreten. Das Schimmeln wird meistens durch Eurotium repens eingeleitet, dem bald unter Umständen Eurotium rubrum folgt. Bei einer Feuchtigkeit von etwa 20 % erscheint eine Anzahl weißer Pilze, die sowohl Sproßmycel als Fadenmycel bilden; bei 25 % Feuchtigkeit beschließt meistens Penicillium glaucum die Schimmelung; bei einer solchen von 30 % gewinnen die Schizomyceten die Oberhand in den Futtermitteln. Die Schimmelpilze verzehren in den Futter- und Nahrungsmitteln in erster Linie Kohlenhydrate, dann aber auch Fett, so daß stark verschimmelte Futter- und Nahrungsmittel nur mehr wenig Kohlenhydrate und wenig Fett (bei den lange und schlecht aufbewahrten Ölkuchen) enthalten und dabei an Protein sich relativ d. h. prozentig anreichern.

B. Schizomyceten. Alle Futtermittel enthalten Bakterien der verschiedensten Art. Eine Unterscheidung nach dem mikroskopischen Bilde wie bei höheren Pilzen ist hier ausgeschlossen, da der Wechsel der Formen zu geringfügig ist. Eine sichere Erkenntnis der verschiedenen Arten ist nur durch morphologische und physiologische Untersuchungen an den rein gezüchteten Pilzen möglich und solche Untersuchungen werden, wenn sie ihren Zweck erreichen sollen, einem geschulten Bakteriologen überlassen werden müssen.

Von den saprophytischen Bakterienarten der Futtermittel seien als die wichtigsten folgende Arten erwähnt:

a) Kohlenhydrate vergärende Bakterien.

Hierher gehören zunächst die Milchsäure-Bakterien, von denen sowohl Kokken- wie Stäbchenbakterien auftreten. Teils vergären sie die Zuckerarten ohne Gasentwickelung, teils unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäure. Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen Arten, die die regelrechte Säuerung beim Einsäuern des Grünfutters, des Sauerkrautes, der Sauerteiggärung durchführen, und die sich durch die Fähigkeit, besonders große Mengen Säure zu bilden, auszeichnen. Sie sind die Milchsäure-Bakterien par excellence und sind dem Bacterium lactis acidi *Leichmann*, der Hauptsäuerungs-Bakterie der Milch, verwandt. Zu der zweiten Gruppe gehören die Verwandten des Bacterium lactis aërogenes und Bacterium coli. Sie erzeugen außer Milchsäure aus Zuckern meist noch andere Säuren, insbesondere Bernstein- und Essigsäure, ferner Wasserstoff und Kohlensäure, und sind gegen höhere Säuregrade meist empfindlicher als die Arten der ersten Gruppe.

Die Milchsäure-Bakterien wachsen sowohl bei Luftzutritt wie -abschluß, besser unter letzterer Bedingung.

Eine andere Gruppe von Säuerungs-Bakterien sind die Buttersäure-Bakterien, die teils Laktate teils Kohlenhydrate zu Buttersäure vergären. Bei den Gär- oder Sauerfuttermitteln ist diese Art der Gärung nicht erwünscht. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge Milchsäure-Bakterien tritt die Buttersäure-Gärung nicht ein, da die

Milchsäure auf ihre Erreger stark entwickelungshemmend wirkt. Die Buttersäure-Bakterien sind sämtlich ziemlich große Stäbchenbakterien, die teils aërob, teils streng anaërob leben und Endosporen erzeugen.

In dritter Linie wären zu erwähnen die Essig-Bakterien, die Äthylalkohol zu Essigsäure vergären, bei richtiger Leitung der Futtergärung aber kaum eine Rolle spielen.

b) Protein zersetzende Bakterien.

Die Protein zersetzenden Bakterien sind teils Aërobier teils Anaërobier. Zu ersteren gehören die überall auftretenden Stäbchenbakterien aus der Gruppe des Bacillus mesentericus („Kartoffelbazillen") und des Bacillus subtilis (Heubazillen), die sämtlich außerordentlich widerstandsfähige Endosporen bilden; ferner die Bakterien der Gruppe des Bacterium (Proteus) vulgare. Von den anaëroben Proteinzersetzern ist in erster Linie Bacillus putrificus zu nennen, der wichtigste Fäulnispilz, der in den Futtermitteln stets vorhanden ist. Er ist eine Stäbchenbakterie, die ihre ovalen Endosporen an einem Ende der Zelle erzeugt, so daß trommelschlägelartige Gebilde entstehen.

Von pathogenen Pilzen, die durch Futtermittel übertragen werden können, ist besonders Bacillus anthracis, der Erreger des Milzbrandes, und Bacillus Chauvoei, der Erreger des Rauschbrandes, zu erwähnen, deren Dauerformen sich im Boden und auf manchen Weiden erhalten. Ferner kommt auf Getreideteilen häufig der Erreger der sog. Strahlenkrankheit, der Hyphomycet (Actinomyces bovis) vor.

Der Nachweis der saprophytischen Pilze.

Der Nachweis der saprophytischen Pilze in Futtermitteln kann in manchen Fällen durch mikroskopische Untersuchung, meist aber nur in Verbindung mit dem Kulturverfahren erfolgen. In stark verschimmelten Futtermitteln findet man die Pilzhyphen schon bei mikroskopischer Durchmusterung, unter Umständen auch die kennzeichnenden Konidienträger. Mehlige Stoffe (Kleie, Mehle, Ölkuchenmehle) schließt man vorteilhaft mit etwas verdünnter Natronlauge im Becherglase auf dem Wasserbade auf und behandelt sie dann noch einige Male mit heißem Wasser. In Futtermitteln, in denen eine starke Vermehrung der Bakterien stattgefunden hat, kann man durch Anlegen eines gefärbten Präparates von einer Emulsion in Wasser zuweilen schon zu einem Urteil gelangen, zumal wenn man dabei die Zellform der Bakterien, das Aussehen, die Krümelung, die Reaktion usw. des Futtermittels beachtet (vergl. auch S. 253).

Im allgemeinen zeigen mehlige Futtermittel, in denen eine starke Bakterien-Vermehrung stattgefunden hat, eine etwas krümelige Struktur, da sie infolge der starken Durchfeuchtung zusammengebacken waren. Häufig auch haben sie ihre natürliche Farbe eingebüßt und einen stechenden oder dumpfen Geruch angenommen. Alkalische Reaktion spricht in allen Fällen für tiefgreifende Zersetzungen, saure dagegen nicht immer.

Mehlige Futtermittel, die verschimmelt sind, haben oft auch die leichte Verschiebbarkeit der Teilchen verloren, sie „fallen" nicht. Der Geruch ist zuweilen, zumal wenn man die Probe einige Tage im verschlossenen Glase stehen läßt, dumpfig. Ist ein verschimmeltes Futtermittel nicht vorher absichtlich getrocknet, so findet man stets einen höheren Feuchtigkeitsgehalt. Bei mehr als 14 % Feuchtigkeit ist bei mehligen Futtermitteln und Kuchen stets Verdacht auf Verschimmelung vorhanden. Bei Melassen liegt diese Grenze höher. Manchmal auch ist in verschimmelten Ölkuchen und -mehlen mit flüssigem Fett letzteres so zersetzt, daß der Ätherauszug bei Zimmertemperatur kristallinisch erstarrt (vergl. vorstehend S. 418).

In allen zweifelhaften Fällen — und diese bilden in der Praxis die Mehrzahl — wird man mit der mikroskopischen Untersuchung auch das Kulturverfahren verbinden, indem man bestimmte Mengen des Futtermittels mit einer Nährgelatine vermischt und zu Guß-Platten verarbeitet. Zum Nachweis der Schimmel benutzt man vorteilhaft eine 10 %-ige Lösung von Gelatine in Bierwürze, die nicht neutralisiert wird, zum Nachweis der Bakterien eine solche in Fleischabkochung, die mit Sodalösung genau neutralisiert werden muß. Aus der Zahl und der Art der auf den Platten wachsenden Pilzkolonien läßt sich dann bei einiger Übung ein Schluß auf etwaige Veränderungen des Futtermittels ziehen. Das Kulturverfahren allein genügt für die mykologische Kontrolle der Futtermittel nicht, denn es kann vorkommen, daß manche der vorhandenen Pilze inzwischen von selbst oder durch besondere Behandlung abgestorben sind, die sich dann mikroskopisch aber immerhin noch nachweisen lassen.

Das von Emmerling S. 253 vorgeschlagene Verfahren zur Prüfung der Schimmelbildung in Futtermitteln darf nur mit Vorsicht angewendet werden. Es beruht darauf, die in einem Futtermittel enthaltenen Pilze durch Zusatz einer entsprechenden Menge sterilisierten Wassers zur Entwickelung zu bringen. Der Verlauf dieser Prüfung ist wesentlich bedingt durch die Menge des Wassers, die gründliche Mischung desselben mit dem Futtermittel und die Temperatur. Enthält die Mischung über 30 % Wasser, so entwickeln sich, wie schon S. 418 gesagt, sofort Bakterien, die die Schimmel unterdrücken. Bei Temperaturen, die wesentlich über Zimmertemperatur liegen, wachsen nur die höheren Wärme-Graden angepaßten Pilze, während gerade die häufigeren Arten, wie Eurotium repens und Penicillium glaucum, dabei zurücktreten. Tote Pilze werden durch dieses Verfahren natürlich nicht erkannt. Auch ist es für Melassen wegen ihres Zucker- und Salzreichtums nicht verwendbar. Im allgemeinen ist das Plattenkultur-Verfahren vorzuziehen.

Die Beurteilung der saprophytischen Pilze in Futtermitteln.

Weder die saprophytischen höheren Pilze noch die Bakterien der Futtermittel sind an sich für den Organismus schädlich, wie Fütterungsversuche und die alltägliche Praxis beweisen. Erst die durch den Lebensvorgang entstehenden Stoffwechselerzeugnisse oder die von ihnen ausgeschiedenen Toxine können dem Organismus gefährlich werden. Das Vorkommen von Schimmeln und Bakterien in den Futtermitteln bietet also an sich keinen Grund zur Beanstandung. Diese kann erst dann erfolgen, wenn nachgewiesen wird, daß die Pilze in dem betr. Futtermittel sich vermehrt und wesentliche Stoffumsetzungen hervorgebracht haben. Dieser Nachweis ist nicht immer mit Sicherheit zu führen. Eine hohe Keimzahl allein ist nicht ausschlaggebend. Die Oberfläche von Pflanzen ist stets von Pilzen bewohnt, deren Zahl je nach den Verhältnissen größer oder geringer ist. Auch die Oberfläche der Samen beherbergt stets je nach ihrer Gestalt, Struktur, nach den Witterungsverhältnissen während der Wachstums- und Erntezeit, nach Art der Aufbewahrung, Reinigung, Verarbeitung usw. wechselnde, manchmal eine geringe, manchmal eine ungeheure Zahl von Pilzen, ohne daß deshalb die inneren Gewebsstoffe irgendwie verändert sind. Bei der Verarbeitung der Rohstoffe gelangen diese Pilze zum großen Teil in die erzeugten Futtermittel, ohne daß diese dadurch eine Verminderung an Güte erfahren, wenn dafür gesorgt wird, daß eine weitere Vermehrung nicht stattfindet. So kommt es, daß völlig einwandfreie Futtermittel bald eine nach wenigen Hunderten, bald eine nach vielen Tausenden und Millionen zählende Keimmenge in 1 g aufweisen. Man muß also bei der Verwertung der Keimzahl sehr vorsichtig verfahren. Bei

der Untersuchung von Futtermitteln, die einer Zersetzung durch Bakterien verdächtig sind, mittels des Plattenkultur-Verfahrens, versuche man festzustellen, ob eine einzelne Art ganz überwiegt; im allgemeinen findet man, falls keine Vermehrung der Pilze in dem Futtermittel stattgefunden hat, eine ganze Reihe von Arten.

Der sichere Nachweis, daß ein Futtermittel verschimmelt ist, ist als erbracht anzusehen, wenn es gelingt, mehrfach Mycel oder Konidienträger aufzufinden.

Jedes Futtermittel, in dem Bakterien und Schimmel sich vermehrt haben, ist vom Verfüttern auszuschließen oder doch nur mit großer Vorsicht zu verwerten. Ausgenommen sind hier selbstverständlich die natürlichen Sauerfuttermittel. Wenn auch vermutlich weder verschimmelte noch von Bakterien zersetzte Futtermittel so oft giftig wirken, wie gewöhnlich angenommen wird, so ist doch die Möglichkeit dazu stets vorhanden, zumal weder die chemische noch die biologische Untersuchung darüber sicheren Aufschluß geben.

VI. Einige tierische Schmarotzer der Futtermittel.

Von niederen Tieren sind einige Nematoden erwähnenswert. In Weizenkörnern kommt Tylenchus scandeus *Schneid.* vor, der von dem Samenkorn an die junge Pflanze wandert, zwischen den Scheiden bis zur Ähre emporsteigt und sich im Fruchtknoten ansiedelt, der dadurch zu einem sogen. Raden- oder Gichtkorn sich entwickelt, das nur die halbe Größe des gesunden hat und in seinem Innern statt der Stärke zahllose 0,8—1,0 mm lange Nematoden enthält. Eine andere Nematode ist Tylenchus devastatrix *Kühn*, die vom Boden in den Stengel von Roggen, Hafer, Klee, Buchweizen wandert und hier die bekannten Mißbildungen erzeugt, indem beim Buchweizen eine Verkrümmung und Verdickung des Stengels, bei den anderen Pflanzen eine überreichliche Bestockung stattfindet, deren Triebe aber alle niedrig bleiben und eingehen. Eine dritte Nematodenart ist Heterodera Schachtii *A. Schmidt*, die bekannte Rübennematode, die an den Saugwurzeln der Runkel- und Zuckerrübe schmarotzt und oft die Ausbildung der Rübe verhindert. Die Nematoden wandern aus dem Erdboden, in dem sie überwintern, im Larvenzustande unter die Oberhaut der Wurzeln. Hier differenzieren sie sich allmählich in die beiden Geschlechter, von denen die Männchen flaschenförmig, die Weibchen birnförmig aussehen. Nach der Befruchtung schwellen letztere zu zitronenförmigen Kapseln an, die die Wurzelhaut durchbrechen, so daß die Wurzeln dann wie mit Perlen besetzt aussehen. Die Weibchen enthalten zahlreiche Eier, aus denen die geschlechtslosen Larven schlüpfen.

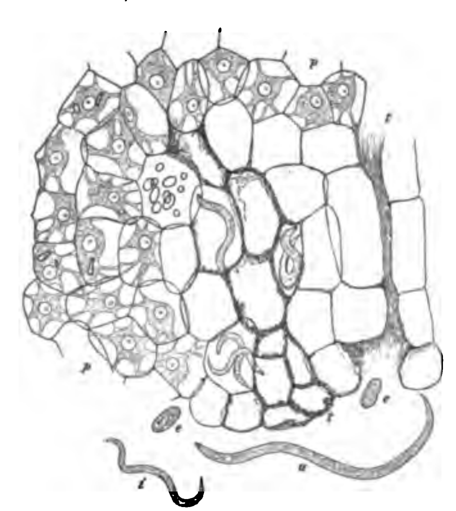


Fig. 226. Nematodenfäule der Kartoffel tt tote Teile, ee herausgefallene Nematodeneier; die das Nematodennest umgebenden Zellen pp haben die Stärke fast ganz verloren, aber Protoplasma und Kern vergrößert. (110-fach.) Nach Frank.

Auch eine Form der Kartoffelfäule wird durch Nematoden verursacht. An der Schale solcher Kartoffeln befinden sich eingesunkene, mißfarbige Flecken,

unter denen das Fleisch gebräunt ist. Die befallenen Zellen enthalten meist noch die Stärke, sind aber tot. In dem nicht gebräunten nächsten Umkreise der Nematodennester verlieren die Zellen häufig die Stärke und zeigen dafür eine starke Vermehrung des Protoplasmas und eine Vergrößerung des Zellkerns (Fig. 226, S. 421).

1. Häufiger in Futtermitteln sind einige Milbenarten, von denen zuweilen behauptet wird, daß sie Darmerkrankungen bei Tieren erzeugen. Hierzu gehört die Heumilbe. Acarus foenarius (Fig. 227). Diese Milben finden sich ausgewachsen und als Larven vornehmlich in altem, lange und feucht gelagertem und meist auch durch Schimmelpilze verdorbenem Heu. Für das bloße Auge kaum sichtbar, zeigt die Milbe bei 75-facher Vergrößerung einen weißlichen, weichhäutigen, mit gefiederten Borsten bedeckten ovalen Rumpf, einen sehr beweglichen, schnabelartig schief nach abwärts gerichteten Kopf und 8 in 2 Vorder- und 2 Hinterpaare getrennte, bräunliche, stark mit Borsten besetzte Beine, welche ein kegelförmiges, langes Endglied mit

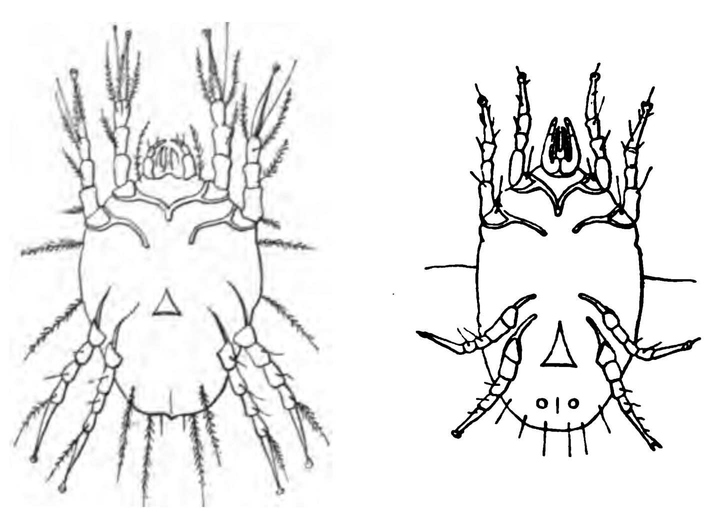


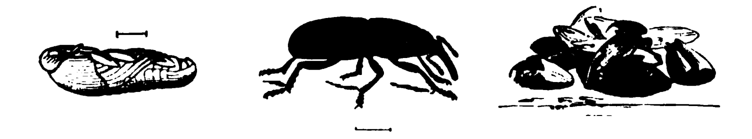
Fig. 227. Heumilbe. Fig. 228. Mehlmilbe. (Vergr. 75.)

Haftscheibe und Krallen tragen. Da ein mit dieser Milbe stark verunreinigtes Heu stets außerordentlich mit Pilzen und Bakterien durchsetzt ist, so ist es fraglich, ob der Milbe an sich die beobachtete schädliche Wirkung zugeschrieben werden darf. Jedenfalls steht fest, daß die Milbe auch in gutem, frischem Heu kaum jemals fehlt.

Die der Heumilbe sehr nahe verwandte Mehl- oder Käsemilbe, Acarus siro (Fig. 228), welche sich oft in altem, schlecht aufbewahrtem Mehl, in feuchter Kleie und Schrot ansiedelt, steht wie jene nur im Verdacht, Magen- und Darmkatarrhe bei Tieren veranlaßt zu haben; indes sind direkte Beweise für ihre Schädlichkeit nicht erbracht. Selbstverständlich ist die Verwendung einer mit Milben stark behafteten Kleie usw. für Fütterungszwecke nicht ratsam, da ein so beschaffener Futterstoff das Merkmal der Verdorbenheit trägt und eine Brutstelle aller möglichen Schimmelpilze und Fäulnisbakterien bildet.

2. Von Käfern werden einige Arten dem lagernden Korn und seinen Mahlerzeugnissen gefährlich. Hierher gehört zunächst der schwarze Kornwurm, Calandra granaria (Fig. 229).

Der schwarze Kornwurm tritt im Korn und Mehl vorwiegend bei Aufbewahrung auf feuchten, dumpfigen Lagerräumen auf. Er ist ein kaum 4 mm langer, einfarbig brauner, mit punktiertem Halsschild und gestreift punktierten Flügeldecken versehener Käfer. Das Weibchen bohrt mit seinem Rüssel ein Loch in die Körner und legt in jedes derselben nur ein Ei, aus dem eine weißliche nackte, beinlose Larve mit braunem Kopfe auskriecht, welche den Inhalt des Kornes ausfrißt und sich in der leeren Hülse verpuppt.



Puppe. Käfer. Larve und Käfer an Gerstenkörnern (kaum vergrößert).

Fig. 229. Schwarzer Kornwurm.

Man will bemerkt haben, daß das mit dem Kornwurm und seinen Larven stark verunreinigte Getreide nach dem Verfüttern besonders bei Pferden Brustkrankheiten, heftige Entzündung und Schwellung der Bronchialschleimhäute hervorgerufen hat und sogar den Tod von Tieren zur Folge gehabt haben soll. Die schädlichen Folgen solchen Getreides sollen fast ganz aufgehoben werden, wenn man dasselbe vor dem Verfüttern darrt, tüchtig mit Wasser wäscht und nun im feuchten Zustande verfüttert.

Zur Verhütung einer starken Vermehrung genügt es in den meisten Fällen, das auf dem Speicher lagernde Getreide durch häufiges Umschaufeln tüchtig zu durchlüften, nach halbjährlicher völliger Entleerung der Lagerplätze diese von alten Getreideresten gründlich zu säubern und die Wände hin und wieder mit Chlorkalklösung zu tünchen. Ein gutes Mittel zur Vertilgung dieser wie anderer Insekten der Kornvorräte ist der Schwefelkohlenstoff, von dem man nur geringe Mengen in den gut verschlossenen Lagerraum zu bringen braucht.

3. In Mehl und Kleie tritt häufig der Mehlkäfer, Tenebrio molitor *L.*, auf. Er ist ein 14 mm langer, 5 mm dicker, pechbrauner Käfer mit flachgewölbten

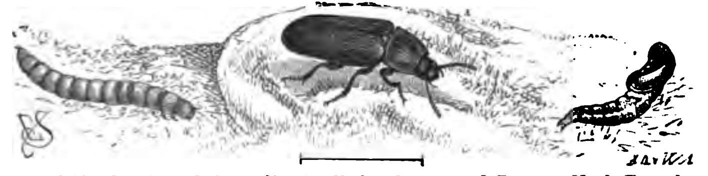
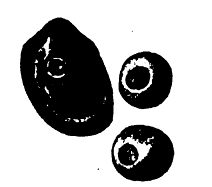


Fig. 230. Mehlkäfer (Tenebrio molitor). Käfer, Larve und Puppe. Nach Taschenberg.

Flügeldecken. Die Larve, der sogen. Mehlwurm, ist drehrund, gelb, so gut wie nackt. Die Puppe ist weich, im Hinterleibe schlank, seitlich an jedem Gliede in ein braun gezähntes Rändchen ausgezogen (Fig. 230). Käfer sowohl wie Larve leben in Kleie und Mehl.

4. Die reifen Samen der Erbsen und Bohnen zeigen zuweilen 2—2$^1/_2$ mm weite Löcher, die von Larven mehrerer Käfer, nämlich dem Erbsenkäfer, Bruchus pisi *L.*, und dem Bohnenkäfer, Br. rufimanus *Schönb.*, hervorgerufen werden. Beide Käfer sind 4—5 mm lange schwarze, hell gefleckte, grau behaarte Rüsselkäfer (Fig. 231), die ihre Eier im Sommer an junge Hülsen legen. Die Larven fressen

sich in eine Samenanlage hinein und richten die beschriebenen Verheerungen an. In der Fraßhöhle entwickelt sich dann der Käfer, der im Frühling oder bei warmem Wetter auch schon im Winter auskriecht. Der Wert solcher angefressenen Samen als Futtermittel und Saatgut ist verringert. Außer Schwefelkohlenstoff wird als Bekämpfungsmittel Erwärmen der Samen auf 50—60° empfohlen.



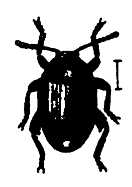


Fig. 231. Erbsen- und Bohnenkäfer. Samen der Ackerbohne und Erbse mit Löchern von Samenkäfern, Bruchus, gefressen. An der unteren Erbse ist das Loch noch verschlossen und der Käfer noch darin. Daneben der Käfer (vergrößert). Nach Frank.

5. Von Schmetterlingen wird den Kornvorräten die Kornmotte (der weiße Kornwurm), Tinea granella, oft gefährlich. Die Vorderflügel dieses Schmetterlings sind silberweiß, dunkelbraun bis schwarz veränderlich gezeichnet. Die weißgrauen Hinterflügel sind schmal und spitz. Körperlänge 5,2 mm, Flügelspannung 15 mm. Die Raupe ist sechzehnfüßig, beinfarben, mit hellbraunem Kopf und Nackenschild und mißt 7—10 mm. Die Puppe ist sehr beweglich, endet hinten kolbig und trägt am Ende einige Dörnchen. Sie ist etwa 5 mm lang. Der Schmetterling fliegt im Juni in der Dunkelheit meist in geschlossenen Räumen. Das Weibchen legt ein bis zwei Eier an jedes Getreidekorn, nötigenfalls auch an trockne Früchte. Die Raupen spinnen die Körner aneinander. Sie leben unter dem Schutze der von ihnen gezogenen Seidenfäden und fressen an mehreren Körnern, ohne eins ganz aufzuzehren. Sind sie erwachsen, so spinnen sie sich in hinreichend zernagten Körnern oder in Ritzen einen roggenkorngroßen Kokon, in dem sie bis zum Frühjahr bleiben. Im März oder Mai verpuppen sie sich. Die Puppe ruht etwa 3 Wochen. Fleißiges Umschaufeln des Getreides im Sommer und Behandlung mit Schwefelkohlenstoff sind die besten Gegenmittel.



Fig. 232. Kornmotte (Tinea granella). Motte (vergrößert) und Raupe mit Nest. Nach Taschenberg.

VII. Allgemeine Grundsätze für den Handel mit käuflichen Futtermitteln.[1])

1. Bei jedem Verkauf von Futtermitteln ist seitens des Verkäufers unaufgefordert Garantie zu leisten:

a) für die der Natur der Futtermittel entsprechende Bezeichnung, für Unverdorbenheit und Unverfälschtheit (Reinheit von fremden, minderwertigen, indifferenten oder gesundheitsschädlichen, der Natur und Bezeichnung des Futtermittels nicht entsprechenden Bestandteilen);

b) für den Mindestgehalt an den wertbestimmenden Nährstoffen (siehe Absatz 3).

2. Die Garantie ist schriftlich zu leisten durch Verzeichnung des Garantiegehaltes in der Offerte, dem Schlußschein oder der Faktura oder bei kleineren Bezügen (unter 200 Ztr.) durch besondere schriftliche Mitteilungen an den Bezieher. Dabei müssen angegeben werden: Name und Art des Futtermittels, garantierte Gehaltszahlen, Herkunft (letztere, wenn die Herkunft bezeichnend ist für bestimmte Qualitäten); ferner ob und in welcher Höhe eine etwaige Entschädigung nach dem Grundsatze des Ausgleichs oder des Spielraums berechnet werden soll.

Im Kleinverkehr ist anzustreben, daß bei den in Säcken verkauften Futtermitteln die geleistete Garantie äußerlich an einer ein für allemal bestimmten Stelle durch Plomben,

[1]) Nach den Beschlüssen der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft (Futtermittel-Abteilung) bezw. nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R.

Zettel oder Aufschrift kenntlich gemacht wird. Zu diesem Zweck haben die den Säcken aufzuklebenden Zettel (oder Aufschriften) zu enthalten: Namen des Händlers und dessen Marke, Gewicht des Sackes, Benennung des Futterstoffes, Gehaltsgarantie (in solchen die Nährstoffe vollständig bezeichnenden, nicht in Buchstaben abgekürzten Benennungen, also Protein, Fett usw.), Angabe des eventuellen Spielraums oder Ausgleichs, in rotem Querüberdruck; die Versuchs-Station, unter deren Kontrolle die betr. Firma sich eventuell gestellt hat, und die Bedingungen, unter welchen die Ermittelung des Gehaltes an den garantierten Nährstoffen von der betr. Versuchs-Station ausgeführt wird.

3. Die Garantie für die wesentlichen, den Wert bestimmenden Nährstoffe bezieht sich in allen Fällen auf Protein und Fett, auf den Gehalt von Kohlenhydraten nur dann, wenn die Garantie für Kohlenhydrate ausdrücklich vereinbart wird.

Die Garantie für Protein und Fett ist getrennt für jeden dieser Nährstoffe anzugeben.

Die Garantiezahlen bezeichnen den Mindestgehalt der in dem betreffenden Futtermittel garantierten Nährstoffe. Grenzzahlen zur Bezeichnung der Garantiezahlen (z. B. 18—20 % Protein) sind unzulässig.

Für die an den garantierten Werten fehlenden Gehalte ist der Verkäufer verpflichtet, Entschädigung zu leisten.

Die Entschädigung kann berechnet werden entweder: 1. nach dem Grundsatz des Ausgleiches oder 2. nach dem Grundsatz des Analysenspielraums (Latitüde).

ad 1. Ausgleich.

Unter Ausgleich ist zu verstehen die Deckung eines etwaigen Mindergehaltes an einem der garantierten Nährstoffe dem Geldwerte nach durch einen gleichzeitig vorhandenen Überschuß eines anderen garantierten Nährstoffes. Als Grenzen sind maßgebend:

Deckung eines Mindergehaltes an Fett bis 1 % in Futtermitteln mit einem garantierten Fettgehalt bis zu 10 %, bis zu 2 % bei höheren Gehaltsgarantien;

Deckung eines Mindergehaltes an Protein bis zu 10 % des garantierten Proteingehaltes, im Höchstbetrage bis 3 % Protein;

Deckung eines Mindergehaltes an Kohlenhydraten bezw. stickstofffreien Extraktstoffen bis zu 5 % Kohlenhydrate.

Bei einzelnen Futtermitteln bleibt es besonderen schriftlichen Vereinbarungen zwischen Verkäufer und Käufer bezw. zwischen Verkäufer und landwirtschaftlichen oder genossenschaftlichen Vereinigungen vorbehalten, mit Rücksicht auf größere oder geringere Schwankungen des Gehaltes die angegebenen Ausgleichsgrenzen zu erweitern oder zu verengern.

ad 2. Analysenspielraum.

Ein Analysenspielraum soll nur bewilligt werden, wenn ein solcher zwischen dem Käufer und Verkäufer vereinbart worden ist, wozu indessen der Vermerk: „vorbehaltlich des Spielraums“ (Latitüde) genügen soll. Dieser besagt: „daß von dem in den Futtermitteln enthaltenen Rohprotein bis zu einem Mindergehalt von $1\frac{1}{2}$ %, bei Fett bis zu $\frac{1}{2}$ % noch keine Entschädigung gewährt werden soll. Übersteigt jedoch der Fehlbetrag $1\frac{1}{2}$ % bei Rohprotein oder $\frac{1}{2}$ % bei Fett, so wird der volle Fehlbetrag in Anrechnung gebracht“.

Wenn die Entschädigung unter Berücksichtigung des Analysenspielraums stattfindet, fällt der Ausgleich weg, und umgekehrt.

Für die Berechnung der Entschädigung wird das Geldwertsverhältnis von 1 Teil Rohprotein zu 1 Teil Rohfett gleichgesetzt.

Der Wert von 1 Teil Kohlenhydraten bezw. stickstofffreien Extraktstoffen wird auf dem Wege der Differenzrechnung auf Grund der von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen auszuführenden Berechnungen festgestellt (vergl. folgenden Abschnitt).

Für die Berechnung des Wertes bezw. der Entschädigung der mit garantierten Gehalten in den Handel kommenden Futtermittel kommen nur diejenigen Nährstoffe in Betracht, auf welche sich die Garantie erstreckt.

4. Werden Futtermittel nach „Prozenten der einzelnen Nährstoffe“ gehandelt, so fällt jeder Spielraum und jeder Ausgleich fort.

5. Nachweislich der Bezeichnung des Futtermittels nicht entsprechende, verdorbene, ungesunde oder mit minderwertigen Stoffen untermengte Ware ist vom Verkäufer auf Verlangen ohne weiteres unter Ersatz der dem Käufer erwachsenen Unkosten zurückzunehmen.

6. Die Festsetzung des Gehaltes der Futtermittel erfolgt durch die zwischen Verkäufer und Käufer vereinbarten Versuchs-Stationen. Die zum Zwecke der Untersuchung an die Versuchs-Stationen zu sendenden Proben sind nach Maßgabe der folgenden Bestimmungen zu entnehmen:

Probenahmebestimmungen.

7. Die Probenahme hat von dem Empfänger[1]) oder dessen Beauftragten an der Bahnbezw. Wasserstation oder innerhalb dreier Tage nach dem Eintreffen am Empfangsort entweder im Beisein eines Vertreters des Lieferers oder unter Mitwirkung einer unparteiischen, mit diesen Bedingungen vorher bekannt zu machenden Persönlichkeit nach folgendem Verfahren zu geschehen:

a) Bei Ölkuchen sind von verschiedenen Stellen mindestens 12 ganze Kuchen zu entnehmen; diese sind durch den vollkommen gereinigten Ölkuchenbrecher oder auf sonst geeignete Weise in etwa walnußgroße Stücke zu zerschlagen, und ist aus dieser zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung ein Muster von 2 kg zu entnehmen.

Eine weitergehende Zerkleinerung der Probe ist zu vermeiden.

b) Bei Körnern, Mehlen, Kleien und dergl. sind mittels eines geeigneten Probeziehers, welcher in der Längsrichtung der liegenden Säcke einzuführen ist, oder, falls ein solcher nicht vorhanden ist, mittels eines Löffels oder einer kleinen Schaufel (nicht mit der Hand) aus 15 % der Säcke oder mehr, mindestens aber aus 5 Säcken (bei weniger als 5 Säcken aus jedem Sack) Probe zu ziehen, und zwar aus verschiedenen Schichten (nicht lediglich aus der Mitte).

Sollten diese Einzelproben 2 kg wesentlich überschreiten, so sind dieselben auf einem reinen, horizontal ausgebreiteten Papierbogen sorgfältig zu mischen, die Mischung in eine etwa 2—3 cm dicke Schicht auszubreiten und ein entsprechender Ausschnitt im Gewicht von 2 kg aus der ausgebreiteten Masse zur Probe heranzuziehen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß auch die feineren Teile, welche, wie z. B. Sand, nach der Durchmischung sich weniger in den obersten Schichten der ausgebreiteten Probe, dagegen mehr in der untersten, direkt das Papier berührenden vorfinden, nicht zurückgelassen werden. In der Probe vorkommende Klumpen und Zusammenballungen sind nicht zu zerdrücken.

Nasse oder beschädigte Säcke sind von dieser Probenahme auszuschließen, aus denselben ist vielmehr eine gesonderte Probenahme zu bewerkstelligen. Es ist auch zulässig, die vorgeschriebene Anzahl Säcke zu stürzen, auf einer reinen Unterlage den Inhalt zu mischen, die Mischung in eine etwa 1 Fuß hohe Schicht zu formen und daraus an verschiedenen, mindestens 20 Stellen (nicht vom Rande) mittels einer Schaufel in der oben beschriebenen Weise Probe zu ziehen.

In wichtigen Differenzfällen ist diese Art der Probenahme besonders zu empfehlen.

Liegt die Ware in losen Haufen, so ist sie ebenfalls zunächst in eine etwa 1 Fuß hohe Schicht zu formen und daraus, wie oben angegeben, Probe zu ziehen.

c) Es sind von den gezogenen Mustern 3 Teilproben, jede von mindestens 500 g zu bilden. Diese sind in trocknen, reinen und nicht porösen Gefäßen (möglichst Blechoder Glasgefäßen) zu verpacken, luftdicht zu verschließen, gemeinschaftlich zu versiegeln und mit Inhaltsangabe zu versehen.

d) Es ist die vorstehende Probenahmeanweisung nebst Attestformular vom Verkäufer mit der Ware zu liefern, in welchem Verkäufer Marke, Sackzahl, Gewicht und Gehalts-

[1]) In einigen Fällen läßt der Lieferer im Einverständnis mit dem Empfänger jetzt auch beim Abgang der Waren zuverlässige Proben durch einen vereidigten Probenehmer ziehen. Dieses Verfahren dürfte sich auch hier in ähnlicher Weise wie bei den künstlichen Düngemitteln empfehlen, weil die Differenzen vielfach in der unrichtigen Probenahme ihren Grund haben und die Empfänger häufig nicht in der Lage sind, richtige Proben zu entnehmen.

garantie anzugeben hat. Das Formular ist bei der Probenahme auszufertigen und von dem Probezieher sowie Zeugen gemeinschaftlich zu unterschreiben. In Streitfällen werden nur solche Proben als gültige angesehen, bei welchen die Ausfertigung eines solchen Attestes erfolgte.

Vereinbarungen für die Beurteilung der Futtermittel.[1])

1. Die qualitative Prüfung aller Futtermittel auf Sand bezw. mineralische Beimengungen ist obligatorisch zu machen und, sobald die Vorprüfung die Anwesenheit von mehr als normalen Mengen ergibt, die quantitative Bestimmung durch Veraschen und Ausziehen mit Salzsäure auszuführen, und von dem Ergebnis dem Einsender Mitteilung zu machen, wenn der Gehalt 1 % oder mehr beträgt.

2. Der ständige Ausschuß für Futtermittel schlägt vor, daß bei jeder Kleienuntersuchung angegeben werde, ob anscheinend unverletzte Unkrautsamen vorhanden sind oder nicht. Bei dem Vorhandensein solcher ist darauf aufmerksam zu machen, daß ein derartiger Befund auf Zusatz bezw. Verfälschung mittels Kornausputz hinweist.

Es bleibt dabei überlassen, die Zahl (nötigenfalls die Arten) der anscheinend unverletzten Unkrautsamen zu bestimmen und, auf 1 Kilo berechnet, anzugeben.

3. Ergibt die mikroskopische Untersuchung einer Kleie, daß Brandpilzsporen mehr als vereinzelt vorkommen, so ist der Einsender darauf und auf die event. Schädlichkeit derselben aufmerksam zu machen.

VIII. Geldwertsberechnung der Futtermittel und Minderwertsberechnung bei Mindergehalt.

Der Futtergeldwert der Futtermittel ist vorwiegend durch den Gehalt der drei Nährstoffgruppen: Protein, Fett und stickstofffreie Extraktstoffe (oder Kohlenhydrate) bedingt. Zwar besitzen die Futtermittel je nach dem Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali gleichzeitig einen Düngergeldwert, indes kann dieser außer acht gelassen werden, weil sich derselbe in den einzelnen Wirtschaften außerordentlich verschieden gestaltet.

Für die Frage des Futtergeldwertes können nur Futtermittel von gleichartiger Beschaffenheit und Konstitution, besonders was den Grad der Verdaulichkeit anbelangt, in Betracht gezogen werden.

Diese gleichartige Beschaffenheit trifft im großen und ganzen nur für die gewerblichen Abfälle, die sogen. Kraftfuttermittel zu; denn in ihnen sind die Nährstoffe in wesentlich gleichem Grade der Verdaulichkeit enthalten. Auch wird durchweg nur für diese als die gangbarsten Handelswaren eine Futtergeldwertsberechnung verlangt; für die in den Wirtschaften selbst erzeugten Futtermittel (Rauhfutter, Wurzelgewächse usw.) läßt sich bei den großen Schwankungen der Erzeugungskosten kein allgemein gültiger Futtergeldwert aufstellen.

Der Futtergeldwert der Handels- oder Kraftfuttermittel ist selbstverständlich von den jeweiligen Marktpreisen bedingt; aber das nicht allein, sondern auch das Wertsverhältnis zwischen Protein, Fett und stickstofffreien Extraktstoffen schwankt je nach den Marktpreisen. Denn offenbar werden diese 3 Nährstoffe nicht gleichhoch bezahlt, da an sich die protein- und fettreichen Handelsfuttermittel schon nach ihrem spärlicheren Vorkommen und ihrer größeren Bedeutung für die Ernährung höher im Preise stehen, als die an stickstofffreien Extraktstoffen reichen Futtermittel; es ist daher einleuchtend, daß das Protein und Fett gegenüber den stickstofffreien Extraktstoffen einen um so höheren Wert besitzt, je höher der Marktpreis der protein- und fettreichen Futtermittel gegenüber den an stickstofffreien Extraktstoffen reichen ist, und umgekehrt. Man ist in der letzten Zeit übereingekommen, den Geldwert von Protein und Fett als gleich anzunehmen und zwischen Protein : Fett : stickstofffreien Extraktstoffen ein Wertsverhältnis von 2 : 2 : 1 zugrunde zu legen.[2])

[1]) Nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R.

[2]) Vergl. O. Kellner, Landw. Versuchs-Stationen 1904, 60, 236.

Um auf Grund dieses Wertsverhältnisses den Futtergeldwert von Futtermitteln zu berechnen und die Frage zu beantworten, welches der angebotenen Futtermittel das preiswürdigste ist, multipliziert man den Protein- und Fettgehalt mit 2, den an stickstofffreien Extraktstoffen mit 1, addiert die einzelnen Futterwerteinheiten und dividiert mit der Gesamtsumme dieser in den verlangten Preis, um den Preis der Futterwerteinheit zu finden.

Ist z. B. die Wahl zwischen Raps- und Erdnußkuchen mit folgendem Garantie-Gehalt und Preise:

	Wasser	Protein	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	Preis für 100 kg
	%	%	%	%	%	%	M.
Rapskuchen . .	11,2	31,1	9,9	29,2	11,2	7,4	9,50
Erdnußkuchen .	11,2	45,5	7,5	25,6	5,6	4,6	15,30

so ergibt sich:

	Rapskuchen
Protein	31,1 × 2 = 62,2
Fett.	9,9 × 2 = 19,8
Stickstofffreie Extraktstoffe.	29,2 × 1 = 29,2
Im ganzen Futterwerteinheiten	111,2.

	Erdnußkuchen
Protein.	45,5 × 2 = 91,0
Fett.	7,5 × 2 = 15,0
Stickstofffreie Extraktstoffe.	25,6 × 1 = 25,6
Im ganzen Futterwerteinheiten	131,6.

Demnach kostet 1 Futterwerteinheit:

$$\text{Rapskuchen} = \frac{9,50}{111,2} = 8,5 \text{ Pf.}, \quad \text{Erdnußkuchen} = \frac{15.10}{131,6} = 11,6 \text{ Pf.};$$

es sind also die Rapskuchen nicht unerheblich preiswürdiger als Erdnußkuchen.

Hier ist dieser Vergleich unbedingt zulässig, weil beide Futtermittel von ähnlicher Konstitution und Nährwirkung sind. Weniger zulässig ist bei der verschiedenen Konstitution ein Vergleich zwischen den Ölkuchen und Kleien; auch legt die eine Wirtschaft nur Wert auf Ankauf von Protein und Fett, eine andere nur Wert auf Ankauf von stickstofffreien Extraktstoffen; im ersteren Falle sind daher die stickstofffreien Extraktstoffe, in letzterem Protein und Fett eine wertlose Beigabe. Indes bilden derartige Fälle Ausnahmen und lassen sich die 3 Nährstoffe in den Handelsfuttermitteln einmal nicht trennen. Wer nur Protein und Fett zu kaufen wünscht, der wird von selbst seine Wahl zwischen den an diesen Bestandteilen reichen Futtermitteln treffen, und wer nur stickstofffreie Extraktstoffe zu erhalten wünscht, der wird selbstverständlich unter den hieran reichen Futtermitteln wählen.

Es behält darum ein mittleres Wertsverhältnis zwischen den 3 Nährstoffen seine volle Bedeutung, wenngleich zugegeben werden muß, daß die Ermittelung desselben aus den Preisen und der Zusammensetzung der gangbarsten Handelsfuttermittel bis jetzt noch mit manchen Mängeln behaftet ist; denn abgesehen davon, daß es schwer hält, wirkliche mittlere Marktpreise zu erlangen, muß auch unter den Futtermitteln eine nahezu gleiche Anzahl von je an Protein, an Fett und an stickstofffreien Extraktstoffen reichen Futtermitteln zur Berechnung herangezogen werden, um ein brauchbares wahrscheinliches Wertsverhältnis von Protein : Fett : stickstofffreien Extraktstoffen zu erhalten.

Nehmen wir aber das obige Wertsverhältnis als das wahrscheinlich richtigste an, so ist im Falle einer **Minderlieferung** die Berechnung der Größe der Rückvergütung oder Preisermäßigung eine einfache; sind z. B. für einen Erdnußkuchen bei einem vereinbarten Preise von 15,10 M. für 100 kg:

	Protein	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe
	%	%	%
Garantiert	45.5	7,5	25,6
Geliefert	42,7	6,8	29,0

so berechnet sich wie oben:

	Nach der Garantie:
Protein	$45,5 \times 2 = 91,0$
Fett.	$7,5 \times 2 = 15,0$
Stickstofffreie Extraktstoffe	$25,6 \times 1 = 25,6$
Im ganzen Futterwerteinheiten	131,6

	Nach der Lieferung:
Protein	$42,7 \times 2 = 85,4$
Fett.	$6,8 \times 2 = 13,6$
Stickstofffreie Extraktstoffe	$29,0 \times 1 = 29,0$
Im ganzen Futterwerteinheiten	128,0

es fehlen daher an der Garantie 3,6 Futterwerteinheiten; da nach der Garantie eine Futterwerteinheit $\frac{15,10}{131,6} = 11,6$ Pf. kostet, so beträgt der Mindergeldwert der gelieferten Ware $11,6 \times 3,6 = 42$ Pf. für 100 kg.

Seit einigen Jahren pflegt bei den Ölkuchen nur die Summe von Protein + Fett garantiert zu werden; dieses ist leider ein Mißbrauch geworden und sollte in Zukunft nicht mehr zugelassen werden.

Wenn sich, wie häufig, die Lieferer eine „Gehaltsschwankung" ausbedungen haben, so ist diese zu berücksichtigen.

Lautet z. B. die Garantie für Erdnußkuchen auf 55 % Protein + Fett bei einem ausbedungenen Gehaltsspielraum von 2 % (d. h. für 100 dieser Nährstoffe), so braucht keine Rückvergütung einzutreten, wenn 53,9 % Protein + Fett in der gelieferten Ware gefunden worden sind; hat die Untersuchung aber nur 53,4 % Protein + Fett ergeben, so muß für den vollen Mindergehalt Rückvergütung geleistet werden.

Richtiger aber ist, bei Kaufabschlüssen für jeden einzelnen Nährstoff eine feste Garantie zu verlangen und ein Wertsverhältnis zwischen den 3 Nährstoffen zu vereinbaren, mit der Maßgabe, daß bis zu einer gewissen Grenze der Fehlbetrag an den Werteinheiten des einen Bestandteiles durch einen Mehrbetrag an den Werteinheiten des anderen Bestandteiles wie oben ausgeglichen werden darf (vergl. S. 425).

Die Untersuchung der Sämereien.

Auf die Unterscheidungsmerkmale der einzelnen landwirtschaftlichen Sämereien und der Unkrautsamen kann hier nicht eingegangen werden; hierüber vergl. man Fr. Nobbe, Handbuch der Samenkunde. Berlin 1876. Wiegandt, Hempel und Parey; C. O. Harz, Landwirtschaftliche Samenkunde. Berlin 1885. Paul Parey; L. Wittmack, Gras- und Kleesamen. Berlin. Paul Parey; F. G. Stebler und C. Schröter, Die besten Futterpflanzen. Bern. K. J. Wyß; O. Burchard, Die Unkrautsamen der Klee- und Grassaaten mit besonderer Berücksichtigung ihrer Herkunft. Berlin 1900. Paul Parey.

Aber selbst genauere Abbildungen lassen besonders den Anfänger in solchen Untersuchungen für eine Diagnostik der einzelnen Samenarten im Stich. Es empfiehlt sich daher für die Samenkontrollstationen, eine Sammlung echter Sämereien und der verschiedenen Unkrautsamen selbst vorrätig zu halten.

Vorschriften für die technische Untersuchung der Sämereien nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

1. Einzufordernde Samenmenge. Die für eine vollständige Untersuchung erforderliche Samenmenge beträgt mindestens:

50 g von Anis, Bastardklee, Birke, Dill, Fenchel, Grassamen aller Art, Hornklee, Kerbel, Kresse, Möhre, Mohn, Petersilie, Reseda, Spörgel, Tabak, Weißklee;

100 g von Ahorn, Buchweizen, Dotter, Eibisch, Erle, Esche, Esparsette, Gelbklee, Gurke, Hanf, Hirse, Hornbaum, Inkarnatklee, Karde, Kohlarten, Lattich, Lein, Linse, Luzerne, Maulbeere, Nadelhölzer, Raps, Rapünzchen, Rettich, Rotklee, Rübsen, Senf, Serradella, Sorgho, Spinat, Ulme, Waid, Wicke, Wiesenknopf (Poterium), Wundklee, Zichorie, Zwiebel;

250 g von Bohne, Eiche, Erbse, Gerste, Hafer, Kürbis, Lupine, Mais, Obstkernen, Platterbse, Roggen, Rotbuche, Runkel- und Zuckerrübe, Sonnenblume, Sojabohne, Spelz, Weizen;

$1^1/_5$ l zur Bestimmung des Volumgewichts von Getreide usw.

Es wird hierbei vorausgesetzt, daß der Einsender eine gleichgroße, identische, durch den Zeugen versiegelte Probe für eine etwaige Schiedsprüfung zurückbehalte und ordnungsmäßig (in einem trocknen, ungeheizten, frostfreien Raume) aufbewahre. Die Versuchs-Stationen erklären sich jedoch bereit, die sachgemäße Teilung eines richtig gezogenen Gesamtmusters von dem Doppelten der obigen Gewichtsmengen ihrerseits auszuführen und die nicht in Untersuchung zu nehmende Hälfte ordnungsmäßig aufzubewahren.

2. Probeziehung. Zur Entnahme einer zutreffenden Durchschnittsprobe aus einer entsprechenden Anzahl der Säcke wird dem Einsender empfohlen:

a) für kleinere, den Kleesamen ähnlich gekörnelte Samengattungen der Nobbesche „Kleeprobenstecher“;[1])
b) für größere Samen (Getreide, Lein, größere Doldengewächse usw.) der Nobbesche Kornprobenstecher;[1])
c) für Rübenknäule, bespelzte Gräser usw. die Entnahme zahlreicher (mindestens 10) kleiner Proben von verschiedenen zweckmäßig gewählten Stellen des auf eine saubere Unterlage ausgebreiteten, gut durchgearbeiteten Haufens.

Zur Sicherung der Entschädigungsansprüche sollten die vor Zeugen entnommenen Proben in trocknen und festen Behältern (Musterbeuteln, Büchsen oder doppelten Papierkapseln) eingesendet werden; Rübensamen (Beta) und andere auf ihren Wassergehalt zu prüfende Proben stets in luftdicht verschlossenen Gläsern oder Blechbüchsen.

3. Engere Mittelprobe. Die Größe der zur Untersuchung auf die fremden Bestandteile im Laboratorium herzustellenden „engeren Mittelprobe“ soll mindestens betragen:

1 g von Rispengräsern (Poa) und Straußgräsern (Agrostis);
2 g von Drahtschmele, Fuchsschwanzgras, Goldhafer, rotem Schwingel, Schafschwingel;
3—4 g von Anis, Bastardklee,[2]) Dill, Honiggras, Ruchgras, Spörgel, Timothee,[2]) Weißklee;[2])
5 g von Fenchel, Kammgras, Knaulgras, Kümmel, Möhre, Rapünzchen;
10 g von Gelbklee,[2]) Inkarnatklee,[2]) Kohlarten, Luzerne,[2]) Raps, Raigräsern, Rotklee,[2]) Rübsen, Serradella,[2]) Wiesenschwingel, Wundklee;[2])
20 g von Ahorn, Esche, Esparsette, Hirse, Kiefer, Lärche, Lein,[2]) Linse, Ulme;
30 g von Buchweizen, Fichte, Hornbaum (Carpinus), Tanne, Wicke;
50 g von Runkel- und Zuckerrübenknäulen, Zerealien;
100 g von Bohne, Bucheln, Eicheln, Erbse, Lupine, Mais.

Bei ungewöhnlich hoher Verunreinigung sind zwei Mittelproben zu ziehen, deren Durchschnittsergebnis maßgebend ist.

Vorstehende Ziffern stellen das Minimum der Mittelprobe dar. Bei großkörnigen Proben wird darüber hinaus zu gehen sein.

Zur Herstellung der „engeren Mittelprobe“ empfiehlt sich die „Fließprobe“, d. i. das langsam gleichmäßige Ausschütten aus einer Flasche mit Ausguß unter gleichmäßiger periodischer Aussonderung kleiner Mengen.

4. Echtheit. Die Echtheit der Gattung und Art der meisten Kultursamen ist von der Kontrollstation unschwer festzustellen, da bei deren Vorstand die nötigen Kenntnisse und außerdem der Besitz einer größeren Mustersammlung vorauszusetzen sind. Für die Echtheit von Varietäten ist nötigenfalls auf die Topf- oder Feldprobe zurückzugreifen, wofür der Käufer in diesem Falle vom Lieferer eine Garantie zu fordern hat.

Die Nachuntersuchung von „Grasgemischen“ ist von der Kontroll-Station abzulehnen und dahin zu streben, daß das Angebot solcher Mischungen aus den Preislisten des Samenhandels verschwinde.

5. Reinheit. Als „fremde Bestandteile“ einer Samenprobe sind nicht allein Spreu, Sand und fremde Samen — selbst solche von gleichem oder höherem Marktwert — auszuscheiden, sondern auch äußerlich verletzte echte Samen, sofern sie unzweifelhaft als zur Keimung unfähig erkannt werden können. In Zweifelsfällen hat die Keimkraftprüfung zu entscheiden.

---

[1]) Zu beziehen durch den Klempner Matthes in Tharand.

[2]) Auf Cuscuta ist die ganze eingeforderte Menge auszulesen, und zwar nicht bloß das Abgesiebte, sondern auch die auf dem Siebe zurückbleibenden Samen. Ist eine Probe stark seidehaltig, so genügt die Auslese einer Mittelprobe von 25 bezw. 50 g.

Die Gewichtsmenge der einzelnen verschiedenartigen Fremdkörper einer Probe — auch taube, sowie durch Drusch, Ritzmaschine oder sonstwie verletzte Körner — sollten, sofern sie in beachtenswerter Menge auftreten, für sich bestimmt und im Untersuchungsbericht angegeben werden. Namentlich ist dies angezeigt für fremde Samen, welche gleichwertig oder gar wertvoller sind als die zu liefernde Art oder Varietät.

6. Absolutes Gewicht. Das absolute Gewicht der Samen einer Probe wird entweder durch sorgfältige Abzählung und Wägung von 2 × 1000 Körnern von durchschnittlicher Beschaffenheit (nach Größe, Farbe, Ausbildung) ermittelt oder noch besser durch Auszählung einer größeren gereinigten Mittelprobe.

7. Volumgewicht. Die Bestimmung des Volumgewichtes geschieht durch mindestens dreimalige Wägung einer und derselben Mittelprobe mittels des neueren 1 Liter-Apparates der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission. Eine vorgängige Reinigung der Probe ist nur dann auszuführen, wenn es sich um die Wertbestimmung einer Sorte als solcher handelt.

8. Mehligkeit. Die Prüfung von Weizen und Gerste auf Mehligkeit bezw. Hornigkeit (Glasigkeit) geschieht mittels des Farinotoms von Printz in Karlsruhe. 2 × 100 Körner sind zu durchschneiden und in 5 Mehligkeitsstufen zu sortieren, woraus der prozentige Mehligkeitsgehalt der Probe berechnet wird.

9. Keimkraft. a) Zahl der anzukeimenden Samen. Zur Ermittelung der Keimkraft sind anzusetzen: im allgemeinen 4 × 100 Körner, von Bucheln, Eicheln u. a. großen Samen 4 × 50 Körner. (Betreffs feinerer Grassamen und Beta siehe jedoch weiter unten.)

Die Abzählung der für den Keimversuch bestimmten Samen soll aus einer gereinigten Mittelprobe mit größter Sorgfalt in der Weise geschehen, daß unter den je 100 bezw. 50 Körnern die Zahl der großen, mittleren und kleinen, der hellen und dunklen Körner (bei Nadelhölzern usw.), sowie solcher verschiedenen Reifegrades in annähernd demselben Verhältnis in der Keimprobe vertreten sind, wie in der eingegangenen Gesamtprobe.

Überschreitet die Abweichung der Einzelversuche untereinander bei hochkeimenden Proben 10 %, bei solchen, deren Keimfähigkeit 50 % nahe liegt, 15 %, so ist die Keimkraftprüfung zu wiederholen.

b) Vorquellung. Eine fünfstündige Vorquellung in reinem Wasser wird für große Samen (Erbsen, Beta usw.) empfohlen. Dieser Zeitraum ist in die Keimkraftprüfungsdauer einzurechnen.

c) Keimbett. Die Art des Keimbettes ist von geringerer Bedeutung, als daß die angesetzten Körner den wirklichen Durchschnittscharakter der Probe darstellen, vorausgesetzt, daß Wärme, Feuchtigkeit und Luftzutritt gut geregelt werden. In erster Linie wird ein starkes, zuvor sterilisiertes Fließpapier empfohlen (z. B. von Max Dreverhoff, Dresden, Kat.-No. 251), ferner Sand; auch sterilisierte Tonapparate sind zulässig.

Eine zu große Feuchtigkeit des Keimbettes ist unter allen Umständen zu vermeiden. Das Fließpapier und der Sand werden mit 60 % der wasserhaltenden Kraft des Materials befeuchtet und in diesem mäßigen Feuchtigkeitszustande tunlichst erhalten. Erneuerung des Keimbettes während der Prüfung nach Bedarf. Chemische Behandlung der Samen ist unstatthaft.

d) Temperatur des Keimbettes. Die Keimkraftprüfungen sollen (womöglich im Thermostaten) bei beständig 20° ausgeführt werden. Bei Agrostis, Aira, Alnus, Alopecurus, Anthoxanthum, Baldingera, Beta, Betula, Dactylis, Daucus, Glyceria,

Holcus, Morus, Nicotiana, Pinus Strobus, Poa, Trisetum, Zea ist dagegen eine täglich sechsstündige Erhöhung der Keimbettwärme auf 30° erforderlich.

e) Beleuchtung des Keimbettes. Die Keimkraftprüfungen werden unter Ausschluß künstlicher Belichtung ausgeführt.

f) Zeitdauer des Keimversuches. Der Abschluß des Keimversuches wird festgesetzt:

nach vollen 10 Tagen für Bohnen, Buchweizen, Dotter, Erbsen, Kleearten, Kohlarten, Kresse, Kürbis. Lein, Linsen, Lupinen, Mais, Mohn, Ölrettich, Platterbse, Raps, Rettich, Rübsen, Senf, Sojabohne, Sonnenblume, Spinat, Spörgel, Timothee, Wicke, Zerealien, Zichorie;

„ „ 14 „ „ Beta, Dill, Esparsette, Fenchel, Glanzgras, Gurke, Hanf, Hornklee, Kerbel, Möhre, Raigräser (Lolium und Arrhenatherum), Reseda, Serradella, Sorgho, Tabak, Wiesenknopf (Poterium);

„ „ 21 „ „ Eibisch, Gräser (ausgen. Rispen- und Raigräser sowie Timothee), Kümmel, Maulbeere;

„ „ 28 „ „ Ahorn, Anis, Birken, Eichen, Erlen, Hornbaum (Carpinus), Nadelhölzer (ausgen. Pinus sylvestris und P. Strobus), Rispengräser, Rotbuchen;

„ „ 42 „ „ Obstkerne, Pinus sylvestris und P. Strobus.

Nach dem Abschluß des Keimversuches mit Nadelhölzern ist zur Feststellung des Zustandes der nicht gekeimten Samen die Schnittprobe auszuführen und im Untersuchungsbericht anzugeben, wie viele der nicht gekeimten Samen taub, faul und noch scheinbar frisch befunden worden sind.

Im allgemeinen ist nur die wirklich gefundene prozentige Keimkraft für den „Gebrauchswert“ (das Erzeugnis aus Reinheit und Keimkraft) in Ansatz zu bringen. Papilionazeen-Samen, welche beim Abschluß des Keimversuches zwar noch nicht gekeimt, aber gesund gequollen sind, gelten als gekeimt. Die Prozentzahl der beim Abschluß des Keimversuches noch scheinbar frisch (Nadelhölzer, Beta) bezw. noch ungequollen oder „hartschalig“ (Papilionazeen) befundenen Samen ist jedoch nebenbei im Untersuchungsberichte aufzuführen, mit dem Bemerken, daß ein im Einzelfall unbestimmbarer Bruchteil derselben voraussichtlich noch nachkeimen dürfte.

Grassamen, welche ihre Stammachse früher als die Würzelchen hervorstrecken, sowie kleeartige und andere Samen, welche infolge von inneren Verletzungen (Drusch- und Ritzbruch) im Keimbett zerfallen, werden noch behufs weiterer Beobachtung im Keimbett belassen. Entwickeln sie bis zum Abschluß des Versuches eine oder mehrere gesunde Nebenwurzeln, so werden sie als gekeimt gerechnet.

Zur richtigen Beurteilung der Bruchkörner werden irgendwie zweifelhafte Samen überhaupt nicht vor dem Ablauf von 72 Stunden (Bonn 1900) bezw. vor dem vollendeten Abwurf der Samenhülle dem Keimbett entzogen.

Da übergroße Nässe den Zerfall geschädigter Samen beschleunigt, so ist die Vorschrift in Punkt 9 c hier besonders zu beachten.

g) Keimungs-Energie. Für die Bestimmung der „Keimungs-Energie“ einer Samenprobe wird eine Zeitdauer festgesetzt von:

3 Tagen bei Dotter, Erbsen, Kleearten, Kohlarten, Kresse, Lein, Linsen, Mais, Mohn, Ölrettich, Raps, Rettich, Rübsen, Senf, Sojabohne, Spörgel, Wicken, Zerealien (ausgen. Hafer), Zichorie;

4 „ „ Bohnen, Buchweizen, Hafer, Kürbis, Lupinen, Sonnenblume, Spinat;

5 „ „ Beta, Dill, Eibisch, Esparsette, Gurken, Platterbsen, Raigräsern (Lolium und Arrhenatherum), Serradella, Tabak, Timotheegras, Wiesenknopf (Poterium), Wiesenschwingel;

6 Tagen bei Fenchel, Goldhafer, Hanf, Hornklee, Kerbel, Möhre, Reseda, Sorgho, Straußgräsern;
7 „ „ Anis, Eiche, Fichte, Fuchsschwanzgras, Glanzgras, Kammgras, Knaulgras, Kümmel, Maulbeere, Ruchgras, rotem und Schafschwingel, Schmielen;
10 „ „ Ahorn, Birke, Buche, Erle, Hornbaum, Lärche, Rispengras, Tanne;
14 „ „ Pinus sylvestris und P. Strobus.

10. Wertbestimmung von Grassamen. Bei Prüfungen der feineren bezw. schwierigeren Grassamen Aira, Agrostis, Alopecurus, Anthoxanthum, Arrhenatherum, Dactylis, Festuca ovina und rubra, Holcus, Poa usw. wird folgendes Verfahren eingeschlagen:

Man zieht eine Mittelprobe von der oben (§ 3) vorgeschriebenen Größe und liest die „fremden Bestandteile“ (Steinchen, fremde Samen usw.) heraus.

Von den so gereinigten Scheinfrüchten werden zwei kleine Mittelproben, jede für sich, hergestellt, so groß, daß jede mindestens 300—400 volle Körner enthält. Bei Dactylis, Festuca ovina, Alopecurus genügen für diesen Zweck (ungefähr) 0,4 g, bei Arrhenatherum 1,0 g, bei Poa 0,1 und bei Agrostis 0,06 g. Kleine Abänderungen dieser Gewichtsmengen werden bedingt durch den annähernd abzuschätzenden größeren oder geringeren Gehalt an tauben Scheinfrüchten. — Beide Mittelproben werden genau gewogen und ohne „Vorquellung“ ins Keimbett gebracht. — Das Ergebnis der Keimkraftprüfung wird auf 1 g der rohen Probe berechnet.

Bei Schiedsprüfungen werden nach Verlauf einiger Tage — jedenfalls bis zu dem die Keimungs-Energie anzeigenden Zeitpunkt — die im feuchten Zustande leichter erkennbaren leeren oder solche Scheinfrüchte, die statt des Kornes Antheren oder Insektenlarven enthalten, herausgelesen (zweckmäßig mittels eines Diaphanoskops). Scheinfrüchte, welche eine — wenn auch mangelhaft entwickelte — Karyopse enthalten, verbleiben, der Zahl nach genau bestimmt, im Keimbett. Im allgemeinen wird bei beständig 20°, die in § 9 d genannten Gattungen aber, wie dort angegeben, bei einer zwischen 20 und 30° wechselnden Temperatur geprüft und das Ergebnis auf 1 g der rohen Probe, sowie prozentig auf die ein Korn enthaltenden („vollen“) Scheinfrüchte berechnet. — Die herausgelesenen tauben Scheinfrüchte werden bei Zimmertemperatur wieder getrocknet und ihr Lufttrockengewicht dem „Fremden“ zugerechnet.

11. Wertbestimmung von Beta. Bei der Prüfung von Runkel- und Zuckerrübenknäulen wird durch die Beziehung der von einer bestimmten Anzahl Durchschnittsknäulen von bekanntem Gewicht gewonnenen Keimpflänzchen auf die in den Knäulen enthaltenen (durch die nachträgliche Schnittprobe zu ermittelnden) Samen die wirkliche Keimkraft zuverlässig bestimmt. Bei Schiedsanalysen ist daher diese Bestimmung der Samenzahl durch nachträgliche Schnittprobe stets durchzuführen. Für gewöhnlich wird folgendes abgekürzte Verfahren für Beta als zulässig erklärt.

Es wird zunächst das Durchschnittsgewicht der Knäule aus einer korrekt gezogenen, von fremden Bestandteilen und nötigenfalls von anhaftenden Hochblättern (durch Reiben) befreiten Mittelprobe, welche mindestens 2000 Knäule enthält — noch sicherer aus der ganzen eingegangenen (gereinigten) Probe — durch Wägung und Zählung bestimmt. Hierauf werden 3 × 100 Durchschnittsknäule (unter denen große, mittlere und kleine in annähernd gleichem Verhältnis enthalten sind, wie in der Gesamtprobe), jede 100 für sich, von der gereinigten Mittel- oder Gesamtprobe abgezählt und gewogen. Weicht das Gewicht der einen oder anderen 100 Knäule von dem Durchschnittsgewicht um 10 oder mehr Prozente ab, so werden erstere durch Auswechselung einzelner Körner in eine nähere Übereinstimmung mit dem Durchschnittsgewicht gebracht. Letzteres sowie das Gewicht der je 100 Knäule ist in dem Untersuchungsberichte anzugeben.

Die 3 × 100 Körner werden alsdann 5 Stunden vorgequellt, hieraufzur Keimung bei einer wechselnden Temperatur von 20° (täglich 18 Stunden) und 30° (6 Stunden täglich) angesetzt. Am 3., 5. (Keimungs-Energie!), 8., 11. Tage werden die jeweils gekeimten Knäule in ein gemeinsames zweites Keimbett übertragen. Am 14. Tage wird der Versuch mit der Feststellung der ungekeimten Knäule, sowie der von den gekeimten gewonnenen, auf 100 Knäule und auf 1 g der rohen Probe zu berechnenden Anzahl Keimpflanzen abgeschlossen.

Die Wasserbestimmung in Zucker- und Runkelrübenknäulen erfolgt durch Trocknen einer Mittelprobe von 10—15 g bei 95—100° (nicht höher) bis zur Gewichtsbeständigkeit.

12. Latitüde. Der wahrscheinliche mittlere Fehler einer Untersuchung ist theoretisch am kleinsten bei hochkeimenden bezw. sehr reinen Proben und nimmt zu, wenn die Reinheit bezw. Keimkraft bis 50 % herabsinkt. Dem Gutachten des Verbandes (Hauptversammlung zu München, 16. September 1899) zufolge sind bei Verwendung von je 400 Körnern zur Keimkraftprüfung folgende Latitüden zulässig.

a) Keimkraft-Latitüde: 5 % bei Samen (aller Gattungen), welche bei der Untersuchung zu 90 und mehr Prozent, dagegen 8 % bei Samen, welche zu 50—90 % keimen.

b) Reinheits-Latitüde: 2 % bei Samen mit einer festgestellten Reinheit von 90 und mehr Prozenten und 3 % bei Samen mit einer Reinheit unter 90 %.

c) Gebrauchswerts-Latitüde: 6 % bei Samen, deren Gebrauchswert (aus Reinheit und Keimkraft) 90 und mehr Prozente beträgt, dagegen 9 % bei einem gefundenen Gebrauchswert unter 90 %.

Für Runkel- und Zuckerrüben gelten vorstehende Spielräume nur, wenn die Keimkraft der in den Knäulen enthaltenen Samen durch die nachträgliche Schnittprobe bestimmt wird.

13. Rechtsgültige Aufstellung des Untersuchungsberichtes. Ein Untersuchungsbericht, welcher die Grundlage für Entschädigungsansprüche bilden soll, muß Angaben enthalten über:

a) die Ausführung der Untersuchung nach Maßgabe der technischen Verbandsvorschriften;
b) die erforderliche und tatsächliche Größe, den botanischen Namen und die Bezeichnung der Probe seitens des Einsenders;
c) Abgangszeit der Probe vom Orte des Einsenders;
d) Eingang derselben in der Versuchs-Station;
e) ob in unversehrtem Behälter (Musterkapsel, Glas, Beutel, Papierdoppelhülle);
f) ob mit unverletztem Siegel;
g) ob mit ordnungsmäßigem Probeziehungsattest;
h) Abgangszeit des Untersuchungsberichtes.

14. Schiedsprüfungen. Etwaige Differenzproben sind versiegelt an den Vorsitzenden des Samenprüfungs-Ausschusses zu senden, welcher je 3 identische Teilproben an zwei oder drei verschiedene Verbands-Stationen, ohne nähere Angaben über deren Ursprung, zur Schiedsuntersuchung zu übermitteln hat.

Die Entscheidung über den Ausfall der Schiedsuntersuchung steht dem Verbands-Ausschuß für Samenprüfungen zu, dem die Ergebnisse ohne Nennung der beteiligten Stationen vorgelegt werden.

Art der Ausführung der Vorschriften für die Untersuchung.

1. Entnahme der Mittelprobe, Probeziehung. Zur Entnahme der Mittelprobe werden empfohlen:

a) für Klee- und ähnliche Samen der Nobbesche[1]) (Fig. 233) oder der v. Weinzierlsche[2]) „Kleesamenstecher" (Fig. 234);

b) für Zerealien usw. der „Kornprobenstecher"[1]) (Fig. 235).

a) Der Kleeprobenstecher von Nobbe (Fig. 233) besteht aus einem Blechkästchen und einer 6 mm weiten, langgespitzten, mit einem Einschnitt a versehenen Röhre. Die Röhre wird — der Einschnitt nach unten — unmittelbar in den geschlossenen Sack eingeführt, was ohne bleibende Verletzung des grobmaschigen Gewebes tunlich, alsdann mit einer halben Achsendrehung der Einschnitt nach oben gebracht und durch leises Rütteln des Kästchens, unter gleichzeitiger Horizontalbewegung, eine Menge von 40—50 ccm Samen entnommen. Man sammelt so in 3 Höhenschichten des Sackes Muster von zusammen der zur Untersuchung erforderlichen Menge. Ist die Zahl der Säcke größer, so wird je der 2., 3., 5. oder 10. Sack in Untersuchung gezogen.

Der Kleesamenstecher von v. Weinzierl (Fig. 234) besteht aus einem in eine Stahlspitze auslaufenden 20 cm langen Rohre, welches in einer Entfernung von 3 cm von der Spitze einen 3,2 cm langen Ausschnitt (a) zur Aufnahme der Kleekörner hat.

b) Der Kornprobenstecher von Nobbe (Fig. 235) wird geschlossen in den geöffneten Sack eingeführt, durch Drehung des Griffes geöffnet und nach kurzem Rütteln wiederum geschlossen herausgehoben; die Probenahme 4—5-mal an verschiedenen Punkten des Sackquerschnittes wiederholt, gibt die zur Prüfung erforderliche Menge.

Für die mit Grannen versehenen Gräser, für Futter- und Zuckerrübensamen muß vorläufig in folgender Weise verfahren werden:[3])

Der Samen wird auf eine gesäuberte Fläche der Tenne oder des Lagerbodens ausgebreitet, mit der Schaufel tüchtig durcheinandergearbeitet; darauf werden aus den mittleren Höhenschichten des Haufens an mindestens drei Punkten desselben kleinere Proben entnommen und zusammengegeben.

Fig. 233. Nobbes Kleeprobenstecher.



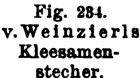


Fig. 234. v. Weinzierls Kleesamenstecher.

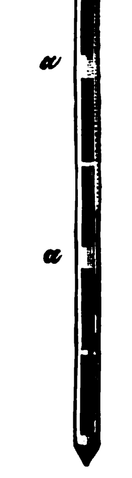


Fig. 235. Nobbes Kornprobenstecher.

[1]) Der Kleeprobenstecher ist für 75 Pf., der Kornprobenstecher für 8 Mk. das Stück von dem Klempner Matthes in Tharandt zu beziehen.

[2]) Zu beziehen von Lenoir & Forster in Wien IV, Waaggasse 5, für 6,40 Mk.

[3]) Nobbes Handbuch der Samenkunde, 1. Aufl. S. 423.

2. Herstellung einer engeren Mittelprobe. Zur Herstellung der „engeren Mittelprobe" aus der eingesandten Menge empfiehlt Fr. Nobbe den von ihm angewendeten, mit Glanzpapier ausgeklebten viereckigen Pappkasten,[1]) in welchen die Probe gebracht und horizontal geschüttelt wird, bis eine gleichmäßige Verteilung nach Maßgabe der spezifischen Gewichte anzunehmen ist; alsdann werden 4—5 Partien in 4—5 Inseln oder auch in Kreuzform an verschiedenen Stellen isoliert und ihr Inhalt im Gesamtbetrage der zur Untersuchung erforderlichen Menge mittels Hornspatels aufgenommen. Man kann sich zur Herstellung der engeren Mittelprobe auch der Fließprobe (S. 431) bedienen oder aber besonders für Gras- und Rübensamen sehr zweckmäßig auch in folgender Weise verfahren: Die ganze Probe wird auf glattem, reinem Papier mit einem Hornlöffel gut gemischt, gleichmäßig in dünner, überall gleichhoher Schicht ausgebreitet und nun werden aus derselben mit einem Hornlöffel an geometrisch bestimmten Stellen kleinere Pröbchen genommen; dabei ist darauf zu achten, daß auch die auf dem Boden liegenden Körner mitgenommen werden.

Über die Menge der zur Untersuchung zu verwendenden „engeren Mittelprobe" vergl. S. 431.

3. Bestimmung der Echtheit des Samens. Die Echtheit der Gattung und Art der meisten Kultursamen ist, wie schon S. 431 gesagt, von der Kontrollstation unschwer festzustellen, da deren Vorstand die nötigen Kenntnisse und außerdem eine Mustersammlung besitzen muß. Selbst Lolium italicum und perenne, Festuca pratensis und Lolium perenne, die hauptsächlichsten Poa-Arten (P. pratensis, trivialis, nemoralis, annua) lassen sich allenfalls unterscheiden, doch ist in dem Gutachten Vorsicht zu empfehlen. Manche Samenarten: Trifolium medium und pratense, Medicago sativa und media, Brassica-Arten sind wohl in einzelnen scharf ausgeprägten Körnern, zum Teil mit Hilfe des Mikroskopes zu unterscheiden, nicht aber in Massen. Eine Garantie für die Echtheit von Varietäten von Brassica, Raphanus, Trifolium (z. B. das Cowgrass, Trifolium pratense perenne), von Zerealien, Hülsenfrüchten usw. hat die Kontrollstation abzulehnen und auf die Entscheidung durch die sonst unzulässige Feldprobe zu verweisen, wofür der Käufer in diesen Beziehungen vom Händler Garantie zu fordern hat.

Das Gesetz steht solcher Forderung zur Seite.

Die Untersuchung von „Grasgemischen" ist von der Kontrollstation abzulehnen und dahin zu streben, daß das Angebot solcher Mischungen in den Preislisten der Samenhändler verschwinde (vergl. S. 431).

Die sogenannten „Grasgemische" sind meistens ohne Grundsatz zusammengestellte Gemengsel fragwürdiger und jedenfalls ungeprüfter Samen; ihre Verwendung ist entschieden zu widerraten. Ein (an sich empfehlenswerter) Mischbestand auf Wiesen ist durch Einkauf und Prüfung der einzelnen zu verwendenden Samenarten herzustellen.

Eine sehr häufig an die Samenkontrollstationen herantretende Frage ist die, ob ein Rotklee deutsche bezw. einheimische oder amerikanische Saat ist.

Da der amerikanische Rotklee bei uns leicht auswintert oder doch im allgemeinen, besonders aber im zweiten Jahr geringere Erträge liefert, so ist diese Frage keine müßige.

Wenn der Kleesamen nicht gesiebt ist, so kann man den amerikanischen Rotklee an seinen eigenartigen Unkrautsamen: Plantago Rugelii, Plantago aristata, Ambrosia artemisiaefolia, Panicum capillare, Euphorbia Preslii, Verbena urticaefolia,

[1]) Nobbes Handbuch der Samenkunde, 1. Aufl. S. 425.

Hedeoma pulegioides, Paspalum ciliatifolium, Lepidium virginicum, Phacelia tanacetifolia usw. erkennen.

Ist der Rotklee gesiebt, so ist die Beurteilung der Frage unsicher. Da das Rotkleesamenkorn selbst keine Unterscheidungsmerkmale bietet, so bleibt in solchen Fällen nichts anderes übrig, als die Feldprobe entscheiden zu lassen. Die amerikanische Rotklee-Pflanze ist dicht behaart und hat senkrecht abstehende Haare; die einheimische Rotklee-Pflanze hat dagegen nur spärliche und flach anliegende Haare. Nach H. Roß[1]) soll es möglich sein, schon 7—12 Tage nach der Aussaat die amerikanische Abart des Rotklees zu erkennen.

4. Ermittelung der Reinheit. Zur Ermittelung der Reinheit eines Samens wird die vorgeschriebene Menge der engeren Mittelprobe (vergl. S. 431) auf Glanzpapier ausgebreitet und nötigenfalls unter Zuhilfenahme einer Lupe mittels einer Pinzette Korn für Korn ausgelesen.[2]) Der ausgelesene reine Samen wie die fremden Bestandteile werden beide zurückgewogen.

Als „fremde Bestandteile" sind alle die Dinge zu betrachten, welche nicht der echte Same sind; fremde Samen, selbst von gleichem oder höherem Marktwert, sind auszuscheiden; ebenso der „Bruch", d. i. Samen, deren Keim zweifellos zerstört ist. Dagegen sind alle echten Samen als solche in Rechnung zu setzen, selbst halbwüchsige, unreife oder sonst anscheinend untaugliche.

Motive: Die Beimengung einer wertvolleren Samenart unter eine Verkaufsware pflegt nicht mit dem besten Materiale der Art ausgeführt zu werden, läuft jedenfalls dem Kaufzweck zuwider. Die Qualität der an sich echten Samen wird durch den Keimversuch, nötigenfalls durch die Volumen- und Gewichtsbestimmung genugsam festgestellt.

Zur Ermittelung der Reinheit kann man sich der „Spreufege" von Fr. Nobbe bedienen. Grassamen, welche viele taube Scheinfrüchte und Spelzen enthalten, befreit man am besten zunächst durch vorsichtiges Ausblasen von diesen, wobei man diese Bestandteile auf einer geeigneten Unterlage auffängt.

5. Ermittelung der Keimfähigkeit. Für die Ermittelung der Keimfähigkeit sind eine ganze Anzahl „Keimapparate" im Gebrauch. Der ursprünglich von Fr. Nobbe empfohlene aus Ton bewährte sich nach manchen Erfahrungen nicht, weil es sehr schwer hält, denselben von den während der Keimung der Samen sich bildenden Fäulnis- und Schimmel-Erzeugnissen, welche die Keimfähigkeit nachfolgender Samen beeinträchtigen, zu reinigen. Ich unterlasse es daher, diesen Apparat hier zu beschreiben. In der Praxis wird die Keimfähigkeit durchweg zwischen feuchten Flanelllappen ermittelt. Eine sehr einfache Vorrichtung ist auch:

a) Ein Keimbett aus Fließpapier. Eine Doppellage weißen Fließpapiers von etwa 23 cm Länge und 15 cm Breite wird in der nachstehenden Form (Fig. 236) viereckig gefalzt, in dem mittleren Quadratraum die Samenkörner verteilt, das Papier darüber zusammengeschlagen und befeuchtet. Hierauf wird das Päckchen auf eine angefeuchtete Doppellage Fließpapier in einer großen Glas- oder Porzellanschale (nötigenfalls Suppenteller) gelegt, mit einer ebensolchen Lage bedeckt und bei Zimmerwärme aufgestellt. Die Regelung der Feuchtigkeit erfordert eine 1- bis mehrmalige tägliche Schau. Ein öfteres Regeln der Feuchtigkeit wird unnötig, wenn man die von Th. Dietrich angegebenen viereckigen Glasschalen mit ebenem Rande, die mit einer Glasplatte bedeckt werden, benutzt.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1902, 56, 457.

[2]) v. Weinzierl hat zur Erleichterung des Auslesens, besonders zur Erkennung von tauben Früchten bei einigen Grassamen einen Spiegelkasten eingerichtet, auf den ich hier verweisen will. Derselbe kann von der Firma Lenoir & Forster in Wien IV, Waaggasse 5, bezogen werden.

b) Keimapparat vom Verfasser. Verfasser hat einen dem v. Liebenbergschen[1]) ähnlichen Keimapparat[2]) eingerichtet, welcher sich durchweg gut bewährt hat.

Derselbe besteht aus einem einfachen 20 cm breiten, 23 cm langen und 4 cm hohen viereckigen Kasten von Zinkblech (Fig. 237), welcher in der Mitte durch einen Zinkblechstreifen, der aber nicht bis auf den Boden reicht, in 2 Abteilungen geteilt ist. In jede Abteilung sind 2 Glasscheiben g von etwa 4 cm Breite eingepaßt und wird der Apparat wie folgt gehandhabt:

1. Man schneidet aus einer 3-fachen Lage gewöhnlichen Filtrierpapiers Streifen von $9^1/_2$ cm Breite und 17 cm Länge, legt dieselben der Länge nach so auf die Glasscheiben g, daß nach dem Falzen des Papiers an beiden Seiten gleichlange Streifen herunterhängen, und legt die so hergerichteten Glasscheiben wieder in den Apparat.

2. Alsdann füllt man den Blechkasten zu $^2/_3$ mit Wasser; die in das Wasser tauchenden Papierstreifen ziehen das Wasser an und halten auch den auf der Oberseite der Glasscheiben befindlichen Teil des Filtrierpapiers fortwährend feucht.



Fig. 236. Keimbett aus Fließpapier.



Fig. 237. Keimapparat (vom Verf.).

3. Wenn dieser Teil des Filtrierpapiers hinreichend durchfeuchtet ist, preßt man dasselbe fest an das Glas an, zählt 2-mal 200 Korn des zu untersuchenden Samens ab und verteilt die einen 200 Korn gleichmäßig auf die 2 Papierscheiben der einen Hälfte, die anderen 200 Korn auf die 2 Papierscheiben der anderen Hälfte des Apparates. In jedem Apparate können so bei kleineren Sämereien jedesmal 2 Proben von je 200 Korn zur Bestimmung der Keimfähigkeit angesetzt werden; bei größeren Sämereien (Lupinen, Mais usw.) verteilt man die 200 Korn auf die 4 Papierscheiben und nimmt für die Doppelprobe einen zweiten Apparat.

4. Nach Bedecken des Apparates mit dem Zinkdeckel stellt man ihn an einen Ort, der eine annähernd beständige Temperatur von etwa 20° besitzt.

c) Keimapparat von Stainer. In Brauereien ist zur Feststellung der Keimfähigkeit der Gerste auch der Keimapparat von Stainer[3]) (Fig. 238—240 in $^1/_{10}$ der natürlichen Größe) eingeführt.

---

[1]) Wollnys Forschungen auf dem Gebiete d. Agrik.-Physik 1879, 2, 379.

[2]) Derselbe wird von dem Klempner G. Merckel, Münster i. W., Alter Steinweg, zu 3,00 Mk. für das Stück (nebst Gebrauchsanweisung), oder auch von Fr. Hugershoff in Leipzig geliefert.

[3]) Thausing, Wiener landw. Ztg. 1877, No. 10. — Allgemeine Zeitschr. für Bierbrauerei usw. 1877.

Derselbe stellt von außen einen 40 cm hohen hölzernen Kasten dar, an dessen Vorderseite eine festschließende Tür angebracht ist. Im Innern befinden sich auf 5 etwa 6 cm voneinander entfernt liegenden Etagen aus durchbrochenem Eisenblech 10 Keimplatten, welche aus einem Gemenge von Chamottemehl. Sägespänen und feinem Kohlenstaub hergestellt und sehr porös sind. Jede der Keimplatten (Fig. 240 in $^1/_4$ der natürlichen Größe und Fig. 238 und 239) ist 15 cm lang, 6 cm breit und 1 cm dick. Auf der Oberseite besitzen sie in 5 Reihen 100 ovale Vertiefungen (Keimzellen) zur Aufnahme von je einem Korn. Zur Aufnahme der Keimplatten dienen blecherne Schalen (b b), in welche je ein Filzplättchen (c c) von derselben Größe wie die Keimplatte gelegt wird.

Um die Samen, unabhängig von der Lufttemperatur, bei einer beliebig hohen Temperatur keimen lassen zu können, hat Stainer bei seinem Apparate eine kleine Heiz-

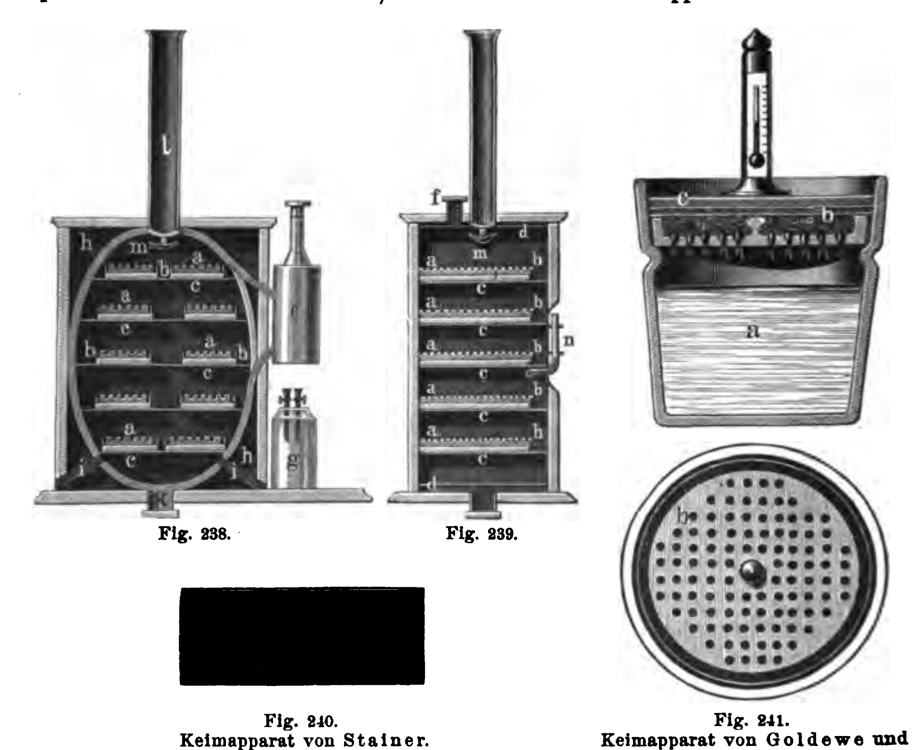


Fig. 238. Fig. 239.

Fig. 240.
Keimapparat von Stainer.

Fig. 241.
Keimapparat von Goldewe und Schönjahn.

vorrichtung angebracht, die es ermöglicht, die Temperatur innerhalb des Apparates nach Wunsch zu regeln.

Es sind nämlich außer der äußeren Wand innen noch 2 Wandungen aus dünnem Blech vorhanden, die zwischen sich einen Raum d frei lassen, der mit dem Gefäß e (Fig. 238) kommuniziert. Der Raum d, ebenso das Gefäß e, ersteres bei f (Fig. 239), werden nötigenfalls mit Wasser von beliebig hoher Temperatur gefüllt. Dieses Wasser kann vermittels des Petroleumlämpchens g warm erhalten und bei k abfließen gelassen werden. Um die Ausstrahlung der Wärme zu vermindern, ist der Raum bei h (Fig. 238) mit Asche ausgefüllt; durch die beiden Luftkanäle i i strömt frische Luft in den Apparat; l ist ein Dunstschlauch, der die Wasserdämpfe abführt. Durch diese Einrichtung wird eine stete Lufterneuerung im Apparate herbeigeführt; m ist ein kleines Tropfschälchen.

Die Temperatur innerhalb des Apparates wird mittels des Thermometers n (Fig. 239), dessen Quecksilberkugel in das Innere des Apparates reicht, beobachtet.

Für Brauereien genügt ein Apparat, der billiger zu stehen kommt. Will man den Apparat in Benutzung nehmen, so taucht man die Keimplatten in Wasser, welches sie rasch aufsaugen, bringt in jede Zelle ein Gerstenkorn und gießt in die Blechschalen etwas Wasser. Jede Gerstenprobe wird 2 Keimplatten beanspruchen, so daß man auf einmal 5 Gerstensorten auf ihre Keimkraft prüfen kann. Will man bei der eben herrschenden Lufttemperatur keimen lassen, so hat man weiter nichts zu tun, als von Zeit zu Zeit nachzusehen, ob die Filterunterlagen gut mit Wasser durchtränkt sind, und, wenn nötig, Wasser nachzugießen. Die Keimplatten werden öfter durch Auskochen gereinigt.

Stainer verfertigt noch einen kleinen und billigen Apparat,[1]) bestehend aus einer runden, porösen Keimplatte mit 100 Vertiefungen zur Aufnahme der Gerstenkörner, die auf eine mit feuchtem Sand gefüllte Schale gelegt und mit einem Glassturz überdeckt wird. Der Sand wird während der Keimprobe mäßig feucht gehalten.

d) Keimapparat von Goldewe und Schönjahn in Braunschweig. Dieser in Fig. 241 abgebildete Apparat findet ebenfalls in Bierbrauereien mit gutem Erfolg Anwendung.

Auf der Einschnürung eines Glasgefäßes a liegt die mit 100 kleinen, nach unten sich verjüngenden Öffnungen versehene Keimplatte b, die nur aus glasiertem Steingut angefertigt ist. Will man den Apparat in Benutzung nehmen, so füllt man das Gefäß a beinahe ganz mit Wasser; dann steckt man in jede Öffnung der Keimplatte ein Gerstenkorn mit dem Keimende nach unten, bedeckt die Körner oben mit einer dünnen Sandschicht, befeuchtet diese mit reinem Wasser und deckt den mit einem Thermometer versehenen Filzdeckel c darauf. Das Keimen verläuft in dem Apparat rasch und gleichmäßig.

Wenn man mit manchen Keimapparaten nicht zufrieden ist, so liegt das meist in der falschen Handhabung derselben. Die zu verwendende Gerste soll man vorher gut waschen, um sie von Staub und Schimmelsporen zu befreien. Man soll die Keimplatten vor jedem Versuche gut reinigen und sie während des Keimversuches niemals sehr naß halten, weil die Gerstenkörner sonst faulen; man muß ferner den Keimapparat an einen mäßig kühlen Ort mit reiner Luft stellen (Malztenne), sonst schimmelt die Gerste leicht. Auch muß man die porösen Keimplatten öfter durch Auskochen reinigen. Die Keimplatten dürfen nicht unbedeckt dem Staube ausgesetzt stehen bleiben, sondern sind bedeckt zu halten.[2])

Den Verlauf der Keimung in einem solchen Keimapparate kontrolliert man anfangs täglich, später alle 2 Tage; man nimmt jedesmal die gekeimten Samen mittels einer Pinzette heraus bezw. weg und vermerkt die Anzahl.

Beim Abschluß, d. h. nach Ablauf der oben für die einzelnen Saatwaren vorgeschriebenen Zeit, wird die Summe gezogen und zugleich nötigenfalls nach Schnittprobe vermerkt, wie viele der nicht gekeimten Samen noch „hart“ (bei Kleesamen usw.) oder „frisch“, „grün“ (bei Kiefernsamen usw.) geblieben sind.

Bei Beurteilung der Keimfähigkeit ist auch als wesentlich die „Keimungsenergie“ zu berücksichtigen. Bei gleichem Endergebnis der absoluten Größe der Keimfähigkeit ist ein Samen um so besser, je schneller er keimt. Wenn z. B. 2 gegebene Kleesamenproben folgende Ergebnisse an Keimpflanzen geliefert haben:

in	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 Tagen	Summe
a)	—	5	15	20	10	14	8	6	7	2	= 90 $^0/_0$,
b)	20	60	4	2	—	1	—	—	1	—	= 88 „

so würde die letztere, welche in 3 Tagen bereits 84 von den überhaupt 88 $^0/_0$ Keimen geliefert hat, weitaus den Vorzug verdienen vor der ersteren, welche in dem gleichen Zeitraum erst 20 $^0/_0$ zur Keimung brachte.

[1]) Die Stainerschen Keimapparate sind von J. Stainer (Firma J. Stainer & Hoffmann, Samenhandlung in Wiener-Neustadt, Niederösterreich) zum Preise von 40 bezw. 30 Gulden der große und zu 3 Gulden für den kleinen Apparat zu beziehen.

[2]) Aubry empfiehlt einige weitere Keimkästen (Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1885, 8, 77).

Die Ermittelung der Keimfähigkeit der Runkel- und Zuckerrübensamen erheischt ein abweichendes Verfahren (vergl. S. 434).

Für die Reinheit und Keimfähigkeit usw. der wichtigsten Samenarten können nach Fr. Nobbe[1]) folgende erfahrungsmäßige Durchschnittszahlen gelten:

Samenart:	1 kg (rein) enthält i. M. Körner in Tausenden	Keimkraft der reinen Samen %	Fremde Bestandteile höchstens %	Wirtschaftliche Keimkraftdauer Jahre[2])	Samenart:	1 kg (rein) enthält i. M. Körner in Tausenden	Keimkraft der reinen Samen %	Fremde Bestandteile höchstens %	Wirtschaftliche Keimkraftdauer Jahre[2])
Schmetterlingsblütler:									
Rotklee (deutsch)	550	85—95	1,5	2—3	Riesenschwingel	625	30—40	5	2—3
„ (amerikan.)	640	90—95	1,5	2—3	Härtl. Schwingel	1700	60—80	5	2—3
Wundklee	385	75—85	1,5	2—3	Roter „	1420	60—80	5	2—3
Weißklee	1550	80—90	2	2—3	Mannagras	1015	70—80	5	0—0,1
Schwedischer Klee	1420	80—90	2	2—3	Miliz-Schwaden	2525	20—30	10	0—1
Inkarnatklee	285	80—90	1,5	2—3	Wollig. Honiggras	2400	40—50	10	3—4
Hornklee	1085	70—85	3	2—3	Wiesen-Rispengras	5759	70—80	5	2—3
Gelbklee	610	85—95	1,5	2—3	Hain- „	6100	60—80	5	2—3
Luzerne	465	85—95	1,5	2—3	Gemeines „	7571	60—80	5	2—3
Sandluzerne	445	80—90	1,5	2—3	Zerealien:				
Bokharaklee	520	70—80	1,5	2—3	Saat-Roggen	32	95—100	1	2—3
Lupine	6—7	95—100	0,5	2—3	„ Weizen	24	95—100	1	2—3
Esparsette	50	70—90	0,5	2—3	„ Gerste	22	90—100	1	2—3
Serradella	290	80—90	1,5	2—3	„ Hafer	27	90—100	1	2—3
Pferdebohne	1	95—100	0,5	4—5	„ Mais	3	90—100	1	3—4
Erbse	3—5	95—100	0,5	5—6	Anderweite Kulturgewächse:				
Saatwicke	13	95—100	1	3—4					
Sojabohne	3—6	90—100	0,5	1—2	Ölraps	175	95—100	0,5	2—3
Gräser:					Rübenraps	330	95—100	0,5	2—3
Englisches Raigras	500	85—95	2,5	2—3	Rübsen	445	95—100	0,5	2—3
Italienisches „	590	85—90	2,5	2—3	Wasserrübe	358	90—100	0,5	2—3
Französisches „	400	70—85	5	2—3	Senf (schwarzer)	557	90—100	1	3—4
Timotheegras	2060	90—95	2	3—4	Leindotter	1085	95—100	1	2—3
Fioringras	18970	80—90	12	2—3	Saatlein	220	90—100	1	2—3
Drahtschmele	2850	40—60	10	2—3	Hanf	47	90—100	1	2—3
Goldhafer	3720	70—80	15	2—3	Gemein. Buchweizen	42	80—90	2,5	2—3
Wiesenfuchsschw.	2050	70—80	10	2—3	Tatarischer „	53	60—80	5	2—3
Ruchgras	1837	50—60	15	2—3	Bibernell (Poter.)	80	60—80	10	2—3
Weiche Trespe	230	70—80	15	2—3	Runkelrübe (Beta)	40	80—90[3])	1,5	3—4
Kammgras	2345	70—80	10	2—3	Zichorie	727	85—95	1,5	2—3
Knaulgras	1185	80—90	5	2—3	Ackerspörgel	1370	95—100	1	6—8
Rasenschmele	10400	60—70	10	2—3	Riesenspörgel	950	85—100	1	6—8
Wiesenschwingel	655	80—90	3	2—3	Möhre	725	75—85	5	2—3
Schafschwingel	1520	80—90	5	2—3	Zuckerhirse	44	70—80	0,5	2—3

[1]) Vergl. Mentzel und v. Lengerkes Landw. Kalender.

[2]) Schwankend nach Maßgabe der Ausreifung, Trockenheit und Aufbewahrung; Getreide bei trockner Lieferung oft 6—8 Jahre.

[3]) Auf 100 Knäule 170—200; auf 1 kg 60000—90000.

Als „Gebrauchswert“ einer Samenart gilt die aus Reinheit und Keimkraft berechnete Prozentzahl. Der Rechnungsansatz wird auf das nach dem Auslesen verbliebene Gewicht der Probe gegründet, indem angenommen wird, daß die durch letztere bedingten Verluste (Verstäuben, Wasserverdunstung, zufällige Verluste) dem Durchschnittscharakter der Probe entsprechen.

Ausführung:

Also angenommen, man habe 25 g Rotklee abgewogen und darin 24,565 g reinen Samen und 0,411 g Verunreinigung gefunden, so beträgt die Summe der zurückgewogenen Samenbestandteile 24,565 + 0,411 = 24,976, also die Verunreinigung (x) in Prozenten: 24,976 : 0,411 = 100 : x (= 1,64 %).

Also Verunreinigung = 1,64 %, reiner Samen = 98,36 %.

Hat der reine ausgelesene Samen eine Keimfähigkeit von 88,55 % ergeben, so ist der Gebrauchswert $= \frac{98,36 \times 88,55}{100} = 87,10$ %.

Diese Art der Berechnung des Gebrauchswertes ist nicht ganz genau, da zwei in verschiedenartiger Weise gewonnene Zahlen (Zählprozente der Keimfähigkeit und Gewichtsprozente der Reinheit) hierzu verwendet werden; es wäre besser, wenn das bei der Enquete der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft beobachtete Verfahren, wobei die zur Keimprüfung verwendeten Samen gewogen, nicht gezählt worden sind, durchgängig Anwendung fände, zumal es für Rüben- und Grassamen bereits vorgeschrieben ist.

H. Rodewald[1]) hat gezeigt, wie man die mittleren und wahrscheinlichen Fehler bei den Bestimmungen der Reinheit, Keimfähigkeit und des daraus sich ergebenden Gebrauchswertes nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung finden kann und inwieweit die theoretisch berechneten Fehler mit der praktischen Ausführung übereinstimmen. Ich kann hier auf diese Arbeit nur verweisen.

6. Sonstige Bestimmungen. a) Absolutes Gewicht und Wassergehalt. Das absolute Gewicht der Samenkörner ist von der größten Wichtigkeit, weil mit der Höhe des Gewichtes außer den Keimen auch die Menge der vorhandenen Reservenährstoffe anwächst.

Da das natürliche Gewicht der Samen (so bei Getreide, Runkeln, Gräsern usw.) nicht selten durch Anfeuchten mit Wasser kurz vor dem Verkauf künstlich erhöht zu werden pflegt, so empfiehlt sich im Verdachtsfalle eine gleichzeitige Bestimmung des Wassers und sei bemerkt, daß die Samen für gewöhnlich im natürlichen Zustande 11—15 % Wasser enthalten.

b) Spezifisches Gewicht. Dasselbe wird, wenn überhaupt, mittels des mit Thermometer versehenen Pyknometers oder auch mit dem Schuhmannschen Pyknometer (S. 117) und unter Anwendung von Solaröl bestimmt.

In letzterem Falle findet man das spezifische Gewicht direkt durch Division des absoluten Gewichtes mit der Anzahl der verdrängten ccm. Bei Anwendung des Pyknometers und von Solaröl multipliziert man das gegen letzteres gefundene spezifische Gewicht der Körner mit dem spezifischen Gewicht des Solaröles. Ist z. B. das spezifische Gewicht von Weizenkörnern in dem Solaröl bei 15° = 1,523 gefunden, beträgt das des Öles gegen Wasser bei dieser Temperatur = 0,915, so ist das spezifische Gewicht der Weizenkörner gegen Wasser von 15° = 1,523 × 0,915 = 1,3915.

c) Bestimmung des Volumengewichtes. Zur Bestimmung des Volumengewichtes, besonders von Getreide, pflegt jetzt allgemein der von der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission geprüfte „Getreideprober“[2]) von nachstehender

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1889, 36, 105, 115 und 1890, 37, 89.

[2]) Derselbe kann von der Firma Sommer & Bunge (Berth. Pensky Nachfolger), Berlin SW., Wilhelmstr. 122, bezogen werden.

Einrichtung (Fig. 242) angewendet zu werden, der in einem tragbaren Behälter geliefert und wie folgt gehandhabt wird:

Man hebt zuerst den Vorlaufkörper D und das Füllrohr B, darauf das Maß A aus dem Behälter. Der Inhalt des Maßes A wird durch Umkehren über die hohle Hand entleert. Das leere Maß A mit dem Vorlaufkörper D muß an der Wage mit der leeren Gewichtsskala übereinstimmen.

Zum Gebrauch wird das Maß A auf den Tisch gestellt, das Messer C in den Schlitz S S (Fig. 243) gesteckt, der Vorlaufkörper D auf das Messer gelegt und das Füllrohr B, mit seinen 4 Ausschnitten auf die Vorsprünge des Maßes A passend, fest aufgesteckt.

Die Füllung mit Getreide erfolgt nun unter Vermeidung aller Störungen, namentlich nicht zu langsam, und nachdem das Füllrohr voll ist, wird es mit einem geraden Gegenstand abgestrichen. Bei dem folgenden Herausziehen des Messers soll jede Erschütterung vermieden werden. Das Messer wird nun durch den Schlitz S S geführt, wobei die am Schlusse zwischen Gefäßwand und Messer etwa eingeklemmten Körner zu durchschneiden sind; das überschießende Getreide wird ausgeschüttet, das Füllrohr abgenommen, die etwa noch eingeklemmt vorgefundenen Körner beseitigt und dann das Messer entfernt.

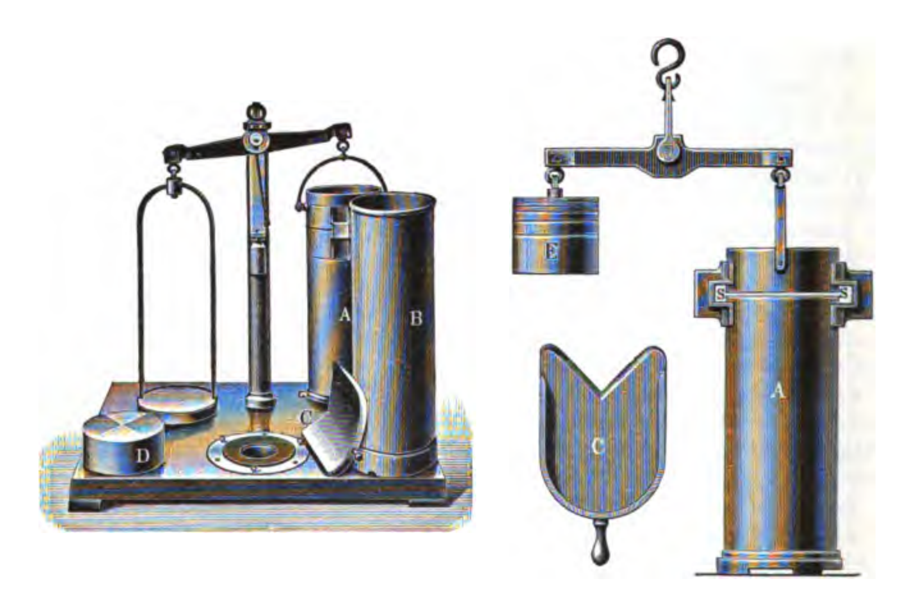


Fig. 242. Fig. 243.
Getreideprober.

Zur Wägung hängt man die Gewichtsschale E, mit einem oder mehreren der Scheibengewichte belastet, mit ihrer Öse an die Wage; das gefüllte Maß wird an den anderen Wagenarm gehängt. Spielt die Wage noch nicht ein, so wird durch Zulegen von kleinen Plattengewichten auf die eine oder andere Seite der Gewichtsunterschied ausgeglichen.

Bei der Verpackung werden der Wagenbalken und die Plattengewichte in das Gewichtskästchen gelegt, letzteres wird in das Maß geschoben, das Maß wird dann in die Kapsel versenkt, das Füllrohr mit der engeren Seite nach unten über das Gewichtskästchen in das Maß geschoben, die Gewichtsschale mit den Scheibengewichten wird aufrecht in das Rohr versenkt, der zum Schutze beigegebene durchbohrte Holzkörper über den Stiel geschoben und der Vorlaufkörper oben aufgelegt.

7. Gehaltsspielraum (Latitüde). Der zulässige Gehaltsspielraum ist in No. 12 der anfangs mitgeteilten Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen angegeben. Die Art einer Entschädigungsberechnung ergibt sich aus folgendem Beispiel: Ist bei einem Samen im Gebrauchswert ein Gehaltsspielraum von 5 % als zulässig erachtet worden, d. h. werden z. B. von 83,5 % garantiertem Gebrauchswert nur 79,32 % (also 4,18 % weniger) gefunden, so muß sich der Käufer, ohne Schadenersatz beanspruchen zu können, zufrieden geben. Fehlt mehr, also etwa 6 %, oder wenn statt 83,5 % nur 77,5 % vorhanden sind, so muß Vergütung eintreten und in diesem Falle nach vielfachen Kontraktsbestimmungen für den ganzen Fehlbetrag.

Ist der vereinbarte Preis = 50 M. für 1 Ztr. gewesen, so kostet nach der Garantie eine Einheit Gebrauchswert $\frac{50}{83,5} = 0,597$ M., also sind vom Preise abzuziehen $0,597 \times 6 = 3,58$ M.; oder wenn die zugestandenen 4,18 % Latitüde auch in größeren Differenzfällen gelten, kann $0,597\ (6,00 - 4,18) = 1,09$ M. vom vereinbarten Preise abgezogen werden.

Was die Untersuchung auf Seide (Cuscuta, Kleeseide oder Flachsseide) anbelangt, so bestimmen hierfür die technischen Vorschriften des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R., daß die ganze eingeforderte Menge, also 50 g für Bastardklee, Weißklee usw., 100 g für Rotklee, Luzerne usw. auszulesen ist, und zwar nicht nur das Aussiebsel, sondern auch der Rückstand. Hinsichtlich des Gehaltes an Seide lauteten frühere Bestimmungen dahin, daß ein Gehalt an Cuscuta bis zu 10 Körnern für 1 kg in einer als „seidefrei" verkauften Ware einen Abzug von 5 %, ein Gehalt von 11—30 Körnern einen Abzug von 10 % des Kaufpreises bedingen, und mehr als 30 Körner für 1 kg den Käufer berechtigen soll, die Ware zur Disposition zu stellen.

Die Kontrollverträge der landw. Kreisvereine im Königreich Sachsen bestimmen, daß bei Vorhandensein von einem Seidesamen in 100 g einer als seidefrei garantierten Saatware diese Ware zurückgegeben werden kann, sobald die Untersuchung einer zweiten Probe den ersten Befund bestätigt. Seidekapseln werden, da sie oft taube, unausgebildete Samen enthalten, meist als ungefährlich bezeichnet. Doch hat Kinzel nachgewiesen, daß auch die unreifen Samen der Kapseln oft regelrecht keimen. Im Untersuchungsbericht sind jedenfalls die Seidekapseln immer besonders aufzuführen. Im übrigen sei auf einen, die Seidefrage eingehend erörternden Aufsatz von Hiltner[1]) hingewiesen.

[1]) Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz 1903, 1, 50, 68.

Milch und Molkerei-Erzeugnisse.

I. Vollmilch.

Vorbemerkungen.

Unter „Milch" im landläufigen Sinne des Wortes versteht man nach W. Fleischmann die in den Brustdrüsen der weiblichen Haussäugetiere nach einem Geburtsakte längere Zeit über zur Ausscheidung kommende, durch regelmäßiges, ununterbrochenes und vollständiges Ausmelken gewonnene, allbekannte und seit den ältesten Zeiten als Nahrungsmittel hochgeschätzte Flüssigkeit.

Die wesentlichsten Bestandteile der Milch aller Säuger sind: Wasser, Stickstoff-Substanz (Kasein, Albumin, Molkenprotein), Fett, Milchzucker, Salze, neben spurenweise oder in untergeordneter Menge vorkommenden Stoffen wie Zitronensäure, Lecithin usw.

Für die Milchuntersuchung und -beurteilung ist zu berücksichtigen, daß der Gehalt an vorstehenden Bestandteilen, die Zusammensetzung der Milch, sehr verschieden sein kann und für die Kuhmilch, welche als Handelsware vorwiegend in Betracht kommt und unter der Bezeichnung „Milch" schlechthin allgemein verstanden wird, abhängig ist:

1. Von der Rasse: Niederungsvieh gibt z. B. eine reichlichere Menge, Gebirgsvieh dagegen eine an Trockensubstanz und Fett reichere Milch. Auch ist die Individualität der einzelnen Tiere von großem Einfluß.

2. Von der Art des Melkens: Bei „gebrochenem" Melken ist die zuerst ermolkene Milch wesentlich fettärmer als die zuletzt ermolkene; nur das gesamte durchgemischte Gemelke aus allen Zitzen bildet die Milch des Handels.

3. Von der Melkzeit: Bei 3-maligem Melken ist die Morgenmilch fettärmer als die Mittag- und Abendmilch; letztere hat häufig einen um 1,0 %, zuweilen auch um 1,5 % höheren Fettgehalt. Bei 2-maligem Melken hat bald die Morgen-, bald die Abendmilch einen höheren Fettgehalt, je nachdem mehr oder weniger als 12 Stunden zwischen den beiden Melkzeiten verstrichen sind; die Unterschiede betragen im allgemeinen bei Stallfütterung im Winter nicht mehr wie 0,5 %, im Sommer bei Weidegang oder Grünfütterung können sie bis zu 1 % steigen.

4. Von der Art und Menge des Futters: Wasserreiche Futtermittel wie Rüben, Schlempe, Pülpe bedingen eine wässerigere Milch; proteinreiche Futtermittel liefern im allgemeinen eine gehaltreichere, fettreiche Futtermittel mit leicht verdaulichem Fett eine fettreichere Milch (Soxhlet).

Plötzlicher Futterwechsel ruft ebenso wie Witterungs- und Temperaturwechsel bei Weidegang vielfach eine Veränderung in der Zusammensetzung der Milch hervor, welche 8—14 Tage anhalten kann.

5. Vom Wohlbefinden der Tiere: Starke Bewegung wie Arbeit beeinträchtigt den Fettgehalt der Milch; auch die sexuelle Erregung (das Rindern) ist von Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch. Vor allen Dingen nimmt die Milch bei Krankheiten wie Maul- und Klauenseuche, Rinderpest, Lungenseuche usw. eine abnorme Beschaffenheit an.

Hierzu gesellen sich noch:

6. Eine Reihe Milchfehler, die

a) teils auf eine Abnormität in der Milchabsonderung zurückzuführen sind, wie die blutige Milch auf eine Erkrankung des Euters oder der Nieren, die salzige

oder räße Milch auf eine Vermehrung des Kochsalzes unter Zurücktreten von Phosphaten und des Milchzuckers;

b) teils durch Bakterien einige Zeit nach dem Melken verursacht werden, so z. B. die blaue Milch durch Bacillus cyanogenus *Hüppe*, die rote Milch durch Bacillus prodigiosus, Sarcina rosea *Menge* usw., die fadenziehende oder schleimige Milch durch verschiedene Bakterien wie die Micrococcus-Arten von *Schmidt*-Mülheim und *Hüppe*, Microc. Freudenreichii, ferner Actinobacter polymorphus, Bacillus lactis pituitosi *Löffler*, Bacillus lactis viscosus usw., die bittere Milch durch Bacillus lactis amari *Weigmann* und verschiedene andere Mikroorganismen; ferner gehören hierher die käsige, seifige, gärende und faulige Milch, Fehler, die ebenfalls auf das Auftreten von Bakterien zurückzuführen sind.

Abgesehen von Milchfehlern und von der Milch kranker Kühe kann die Zusammensetzung derselben aus den erstgenannten Gründen in Einzelfällen in ziemlich weiten Grenzen schwanken, nämlich nach 705 neueren Einzeluntersuchungen:

Gehalt	Spez. Gew.	Wasser %	Kasein %	Albumin %	Fett %	Milchzucker %	Salze %
Niedrigster	1,0264	80,32	1,91	0,23	1,48	3,23	0,50
Höchster	1,0368	90,22	4,65	1,61	6,47	5,68	1,45
Mittlerer	1,0313	87,27	2,88	0,51	3,68	4,94	0,72

Unter normalen Verhältnissen schwankt der Gehalt an Wasser nur von etwa 85,8—89,5 %, der an Kasein + Albumin von 3,0—4,0 %, der an Fett von 2,5 bis 4,5 %, an Milchzucker von 3,5—5,5 %, an Salzen von 0,6—0,9 %, das spezifische Gewicht bei 15° von 1,029—1,033. Weiterhin ist zu beachten, daß unter normalen Verhältnissen beträgt:

	Mittel %	Schwankungen %
1. Fettgehalt der Milchtrockensubstanz	28,5	25,0—33,0
2. Fettfreie Trockensubstanz	9,0	8,0—10,0
3. Spezifisches Gewicht bei 15°		
a) des Milchserums	—	1,026—1,030
b) der Milchtrockensubstanz	1,33	—
c) „ fettfreien Milchtrockensubstanz . . .	1,60	—

Die Milch wird häufig verfälscht und zwar:

1. durch Zusatz von Wasser,

2. durch größeren oder geringeren Fettentzug (Entrahmung) oder Zusatz von entrahmter zu Vollmilch,

3. durch gleichzeitige Entrahmung und Wasserzusatz.

Ferner ist noch zu achten auf:

4. den Zusatz von Frischhaltungsmitteln (Natriumkarbonat und -bikarbonat, Borsäure [Borax], Salizylsäure, Benzoesäure, Formaldehyd),

5. zu hohen Gehalt an Schmutz (Kotteilchen usw.).

Zum Nachweis der Verfälschungen unter 1, 2 und 3 sind folgende Bestimmungen und Berechnungen:

a) unbedingt notwendig:
1. des spezifischen Gewichtes bei 15° (s),
2. des Fettgehaltes (f),
3. der Trockensubstanz (t),
4. des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz (m) bezw. des Fettgehaltes der Trockensubstanz,
5. der fettfreien Trockensubstanz;

b) wünschenswert:
1. des spezifischen Gewichtes des Serums,
2. der Mineralstoffe,
3. der qualitative Nachweis von Salpetersäure.

Unter Umständen ist auch die Feststellung des Säuregrades der Milch von Belang.

Für eine vollständige Untersuchung der Milch ist ferner noch erforderlich: die Bestimmung des Milchzuckers und der Stickstoffsubstanzen (bezw. die Trennung der letzteren).

Untersuchungsverfahren.

Die Richtigkeit der Beurteilung einer Milch hängt in erster Linie von der richtigen Probenahme ab. Da sich die Milch bei ruhigem Stehen unter Abscheidung des Rahmes entmischt, so ist die Milch bei der Entnahme von Proben für die Untersuchung vorher durch Umrühren oder besser durch mehrmaliges Umgießen von dem einen Gefäß in ein anderes sorgfältig zu mischen und die entnommene Probe von etwa $^1/_2$—1 l tunlichst schnell der Untersuchungsstelle einzusenden.

Auch beim Abwägen der Milch für die einzelnen Bestimmungen ist dieselbe jedesmal unmittelbar vorher gründlich durchzumischen.

Frischhaltung der Milchproben für die Untersuchung. In der heißen Jahreszeit und auch sonst, wenn die Untersuchung der Milchproben nicht alsbald nach der Entnahme erfolgen kann, empfiehlt es sich, die Milchproben für die Untersuchung haltbar zu machen, um namentlich der vorzeitigen Gerinnung vorzubeugen. Hierzu werden empfohlen von Allen[1]) ein Zusatz von 1 g Kaliumbichromat und von H. D. Richmond und Bevan[2]) ein solcher von 1 ccm oder 20 Tropfen 40 %-igem Formaldehyd (Formalin) auf 1 l Milch.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht der Milch darf zwar erst einige Stunden nach dem Melken,[3]) muß aber im übrigen möglichst bald nach dem Eintreffen im Laboratorium und zwar möglichst bei 15° oder doch bei Wärmegraden von 10—20° bestimmt werden; in letzterem Falle ist dasselbe auf 15° umzurechnen.

Chr. Müller hat eine Tabelle angefertigt, aus der man die über oder unter 15° ermittelten Zahlen auf das wirkliche spezifische Gewicht bei 15° durch Ablesen erfahren kann (vergl. Tabelle XI No. 1 und 2 am Schluß).

Um in geronnener Milch das spezifische Gewicht zu bestimmen, setzt M. Weibull[4]) einem bestimmten Volumen der geronnenen Milch (v_m) ein abgemessenes Volumen Ammoniak (v_a) (meistens $^1/_{10}$ der Milch) von bestimmtem spezifischem Gewicht (s_a) zu, mischt durch, ermittelt das Volumen der Mischung (V) sowie deren spezifisches Gewicht (S) und berechnet das spezifische Gewicht der geronnenen Milch (s_m) nach der Gleichung:

$$s_m = \frac{V \cdot S - v_a \cdot s_a}{v_m}.$$

Das Verfahren wird als zuverlässig bezeichnet.

L. de Koningh[5]) empfiehlt, zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von geronnener Milch 95 ccm Milch 5 Minuten lang mit 5 ccm Natronlauge vom

---

[1]) Milch-Ztg. 1892, 21, 659.

[2]) Ebenda 1895, 24, 107.

[3]) Die frisch ermolkene Milch erfährt nämlich, sei es infolge Quellens des Kaseins, sei es infolge allmählichen Erstarrens des Fettes oder Entweichens von Luftbläschen, eine geringe Verdichtung.

[4]) Chem.-Ztg. 1893, 17, 1670; Milch-Ztg. 1894, 23, 247.

[5]) Analyst 1899, 24, 142; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 862.

spezifischen Gewicht 1,030 schwach zu schütteln; genügt die Natronlauge nicht, so werden weitere 5 ccm hinzugesetzt. Weicht das nunmehr bestimmte spezifische Gewicht der Milch (s) erheblich von 1,030 = 30 Laktodensimeter-Graden ab, so wird das wirkliche spezifische Gewicht der Milch (S = Laktodensimetergrade) aus dem gefundenen berechnet nach den Formeln:

bei Anwendung von 5 ccm Lauge — 10 ccm Lauge

$$S = \frac{s - 1{,}5}{0{,}95} \qquad S = \frac{s - 3{,}0}{0{,}90}.$$

Über die **Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Milchserums** vergl. weiter unten.

Zur **Bestimmung des spezifischen Gewichtes** können dienen: a) das **Pyknometer**, b) die **Westphalsche** oder eine ähnliche, auf demselben Grundsatz beruhende Wage, c) hinreichend genaue **Laktodensimeter**, d. h. Aräometer, die das spezifische Gewicht noch auf 4 Dezimalen genau anzeigen und welche ebenso wie die **Westphalsche** Wage mittels des Pyknometers auf ihre Richtigkeit geprüft sind.

a) **Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem Pyknometer.** Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Milch kann ein Pyknometer von nebenstehender Form (Fig. 244) und etwa 30—50 ccm Inhalt verwendet werden.



Fig. 244. Pyknometer.

Zuerst bestimmt man den genauen Rauminhalt desselben, indem man zuvor das Gewicht des trocknen Pyknometers feststellt, alsdann vollständig mit destilliertem Wasser von 15° füllt, den Glasstopfen fest einpreßt, das überschüssige Wasser durch die feine Kapillarröhre des eingeschliffenen Glasstopfens austreten läßt und, nachdem man möglichst schnell das Kölbchen durch Abputzen mittels Fließpapiers von anhaftender Feuchtigkeit gereinigt hat, wieder wägt.

Nach Füllung des Kölbchens mit der gut gemischten Milch, die vorher auf 15° gebracht sein muß, erhält man durch abermaliges Wägen das Gewicht der gleichen Raummenge Milch, worauf man durch einfache Division des Gewichtes der Milch durch das des Wassers das spezifische Gewicht der Milch erfährt.

Statt dieses Pyknometers (Fig. 244) kann man sich auch der für die Weinuntersuchung (vergl. weiter unten) vorgeschriebenen Pyknometer bedienen; indes ist bei der pyknometrischen Bestimmung zu berücksichtigen, daß sich die Milch beim Abkühlen auf 15° leicht entmischt und daß sie daher vor Einfüllen in das Pyknometer sorgfältigst gemischt werden muß. Auch findet dasselbe hier vorwiegend nur deshalb Aufnahme, weil darnach die anderen Verfahren bezw. Apparate auf ihre Richtigkeit geprüft werden sollen.

b) **Mit der Westphalschen Wage** (Fig. 245). Dieselbe besteht:

1. Aus dem Stativ mit Leitungsrohr L und mit rundem Fuß F, welchem letzteren zum horizontalen Einstellen der Wage eine Schraube eingesetzt ist. Das Leitungsrohr L ist hohl und kann der Wagebalken durch die Schraube P hoch und niedrig eingestellt werden.

2. Aus dem auf der Achse H ruhenden Wagebalken mit den auf der rechten Seite versehenen Zahlen 1—10 neben den Einschnitten, in welche die Reiter gehängt werden.

Auf der anderen Seite befindet sich in derselben Horizontalen eine Spitze bei J, die als Nullpunkt für die Einstellung des Balkens beim Wägen dient.

3. Aus dem an einem Platindraht m n hängenden Schwimmer oder Senkkörper, welcher ein kleines Thermometer von ungefähr 90 mm Länge und 9 mm Durchmesser bildet und eine Marke für die Normaltemperatur 15° trägt.

4. Aus mehreren verschieden schweren Gewichten in Form von Reitern. von denen die 3 größten A, A_1 und A_2 gleich sind dem Gewicht des vom Senkkörper verdrängten destillierten Wassers bei 15°, die anderen kleineren um das 10-fache jedesmal geringer als das nächst vorhergehende größere, also B = 0,1 von A, C = 0,01 von A usw. Das Gewicht A_2 ist mit einer Öse versehen und wird nur bei Flüssigkeiten mit höherem spezifischem Gewicht als 1,0 gebraucht; wenn man es in den Haken hängt (wie bei Fig. 245), so hat man das spezifische Gewicht = 1,0. Die anderen Gewichtsstücke haben eine Schärfe, um mit dieser auf den tiefsten Punkt der Kerben gehängt werden zu können; ferner an den Enden Haken, damit sie sich bei wiederkehrenden Dezimalen (z. B. 0,8877) aneinander hängen lassen. Fig. 246 gibt die spezifischen Gewichte bei verschiedener Lage der Reiter an. Es kann noch durch einen vierten Reiter, dessen Gewicht 0,001 von A beträgt, die vierte Dezimalstelle ermittelt werden.

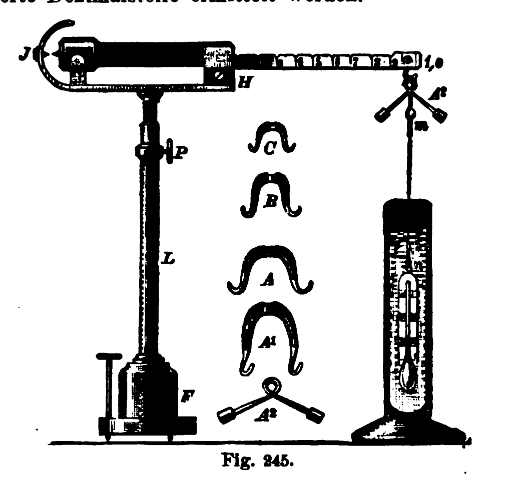


Fig. 245.

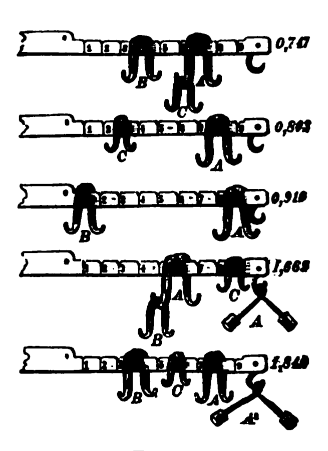


Fig. 246.

5. Aus einem Zylinder von 80 ccm Inhalt.

Zur Benutzung der Wage wird der Wagebalken in das Stativ gelegt, die Thermometerspindel in den Haken des Balkens hineingehängt und durch die Schraube des Fußes die Wage genau horizontal eingestellt.

Man senkt darauf die Spindel in die auf 15° temperierte Flüssigkeit soweit ein, daß bei horizontaler Lage des Wagebalkens die über der Spindel befindliche Öse nebst dem unten umgeschlungenen Platindraht eben noch in die Flüssigkeit eintaucht. Der Punkt, bis zu welchem der Platindraht eintauchen soll, ist nötigenfalls durch vorheriges Einstellen in destilliertes Wasser von 15° so zu ermitteln, daß durch Einhängen des Gewichtes A_2 (Fig. 245) genau Gleichgewicht hergestellt wird. Die Einstellung wird durch die Schraube P bewirkt.

Hängt die Spindel so bis zur richtigen Tiefe in einer Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, so setzt man in die Einschnitte des Wagebalkens auf der rechten Seite so viel von den Gewichten A, B usw. auf, bis der Wagebalken wieder in die horizontale Lage gebracht ist, d. h. auf den Nullpunkt J einspielt; der größte Reiter bedeutet hierbei die erste Dezimalstelle, der zweitgrößte die zweite Stelle, der kleinste die vierte Dezimalstelle.

Bei Flüssigkeiten, die schwerer sind als Wasser, wird der mit einer Öse versehene große Reiter A_2 in den vorderen Haken des Wagebalkens eingehängt.

Um die Richtigkeit der Gewichtsstücke A_2, A_1 und A zu prüfen, stellt man (wie in Fig. 245) durch Einhängen von A_2 für destilliertes Wasser von 15° Gleichgewicht her und versucht in derselben Weise, ob das Gleichgewicht durch Vertauschen von A_2 mit A_1 und A bestehen bleibt.

Um die Richtigkeit der Teilung zu prüfen, hängt man weiter A_1 auf 9, A auf 1 oder A auf 7, A_1 auf 3 oder beide auf 5 usw.; in allen Fällen durch Kombination beider Reiter zu 10 muß bei richtiger Einteilung das Gleichgewicht bestehen bleiben.

In ähnlicher Weise prüft man die Richtigkeit der Gewichtsstücke B und C, nämlich ob $B = 1/_{10}$ A und $C = 1/_{10}$ B ist. Man hängt A auf 9 und B auf 10, wodurch Gleichgewicht hergestellt werden muß, wenn vorher durch A auf 10 Gleichgewicht war; dasselbe muß bei Richtigkeit der Gewichtsstücke (der Reiter) der Fall sein, wenn man A und B auf 9 und C auf 10 hängt usw.

c) Mit der Milchwage oder dem Laktodensimeter.[1])

Die Quevennesche (Fig. 247), von Chr. Müller verbesserte Milchwage oder das Laktodensimeter ist nichts anderes als ein Aräometer, an dessen Spindel sich nur die 2. und 3. Dezimalstelle hinter den hinzu zu denkenden Zahlen 1,0 befinden, so daß die Zahl 29 ein spezifisches Gewicht von 1,029, die Zahl 30 ein solches von 1,030 bedeutet usw. Diese Zahlen heißen auch Laktodensimetergrade oder einfach Grade.

Tabelle XI No. 1 und 2 am Schluß gibt die von Chr. Müller berechneten Korrektionszahlen an, welche sich ergeben, wenn die bei anderen als 15° abgelesenen Grade auf solche von 15° umgerechnet werden müssen, und zwar für Vollmilch und für abgerahmte Milch.

H. D. Richmond[2]) hat eine Milchwage herstellen lassen, welche die Verwendung derartiger Korrektionstabellen überflüssig macht, bei der man vielmehr aus einem an ihr befindlichen Thermometer die erforderliche Korrektur abliest.

Auf der Spindel der Laktodensimeter finden sich (wie auch in der Fig. 247) häufig Angaben über die Beurteilung der Milch (ob rein, gewässert oder entrahmt). Diese Angaben sind für die sachverständige Beurteilung nicht maßgebend, da das spezifische Gewicht der Milch allein hierfür nicht geeignet ist und unter Umständen direkt zu Täuschungen führen kann.

Fig. 247. Quevennesche Milchwage.

H. Poda[3]) hat durch Joh. Greiner in München Aräometer für geringe Milchmengen herstellen lassen, bei denen die Milch in Reagensgläser von 22 cm Länge und 2,3 cm Weite gefüllt wird, die durch ein System von Cardanischen Ringen in genau lotrechter Stellung gehalten werden. Diese Aräometer eignen sich namentlich zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Milchserum.

2. Bestimmung des Fettes.

Für die Bestimmung des wichtigsten Bestandteiles der Milch, des Fettes, sind eine ganze Anzahl von Verfahren in Vorschlag gebracht, von denen die einen auf

[1]) Genaue Laktodensimeter mit den vierten Dezimalen werden nach den Angaben Fr. Soxhlets von der Firma Joh. Greiner in München, Neuhauserstr. 49, angefertigt.

[2]) Analyst 1898, 23, 2; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, 1, 211.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, 4, 22.

einer Absonderung und Wägung (gewichtsanalytische Verfahren), die anderen auf Volumenmessung (Zentrifugal-Verfahren, Marchand-Tollens-Verfahren) des Fettes oder auf der Ermittelung des spezifischen Gewichtes (Soxhlets aräometrisches Verfahren) oder der Refraktion (Wollnys Verfahren) der ätherischen Fettlösung. wiederum andere auf der Durchsichtigkeit der in bestimmter Weise verdünnten Milch (optische Prüfungsverfahren) beruhen. Von diesen Verfahren sind die letzteren ausnahmslos zu verwerfen. In allen Fällen anwendbar und sicher sind die gewichtsanalytischen Verfahren, von denen neuerdings das von Röse-Gottlieb am meisten empfohlen wird.

a) Gewichtsanalytische Verfahren.

α) Das Sand- (Gips-), Bimstein- usw. Verfahren.

20—25 g Milch werden im Hoffmeisterschen Glasschälchen mit etwa 10 g ausgeglühtem Sand (und 1 g gebranntem Gips)[1]) oder mit entsprechenden Mengen ausgeglühten Bimsteinpulvers, Asbestes oder Glaspulvers unter öfterem Umrühren mit einem dünnen, beiderseits zugeschmolzenen Glasröhrchen auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, Schale nebst Inhalt in einem bedeckten Mörser sorgfältig zerrieben und das Pulver in eine Papierhülse gebracht, welche im Soxhletschen, kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat mit Äther gegen 5 Stunden ausgezogen wird. Das vorher gewogene Kölbchen, welches das gesamte Fett der angewendeten Milch enthält, wird nach Verdunstung des Äthers 1 Stunde lang im Dampftrockenschrank getrocknet und darauf gewogen. Die Gewichtszunahme gibt die Fettmenge an.

Statt die Milch im Hoffmeisterschen Glasschälchen einzudampfen und diese mit zu zerreiben, kann man dieselbe auch in Nickel-, Zinn- oder gut glasierten Porzellanschalen eintrocknen; man muß dann aber mehr und so viel von den genannten Trockenmitteln nehmen, daß sie die zugewogene Milch vollständig einschließen, ferner fleißigst rühren, damit sich keine Milchbestandteile fest an die Schalenwandung ansetzen; im übrigen wird wie vorhin verfahren und Schale wie Mörser mit dem Äther, der zur Ausziehung dient, ausgewaschen, indem der Äther in die offene, im Soxhletschen Extraktionsrohr befindliche Papierhülse gegossen wird.

β) Das Adamssche Verfahren mit Papier als Aufsaugemittel.[2])

5—10 g Milch werden aus einer kleinen gewogenen und später zurückzuwiegenden Spritzflasche mit Milch auf einen horizontal ausgespannten, 560—570 mm langen, 65 mm breiten, vorher mit Äther von ätherlöslichen Stoffen befreiten[3]) und getrockneten Papierstreifen[4]) sorgfältig aufgespritzt. Nachdem letzterer luft-

[1]) Die Eintrocknung mit gebranntem Gips allein empfiehlt sich nicht, weil derselbe für sich etwas an Äther abgibt; denn die Ausziehung der mit gebranntem Gips eingetrockneten Milch gibt nach Fleischmann und Schmöger stets etwas mehr Fett, als die Ausziehung der mit Sand eingetrockneten Milch.

[2]) Analyst 1885, **10**, 46; vergl. die Besprechung der Fehlerquellen dieses Verfahrens von M. Siegfeld (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 259). Siegfeld macht in dieser Arbeit darauf aufmerksam, daß auch neue Korkstopfen nicht unbeträchtliche Mengen ätherlöslicher Stoffe enthalten.

[3]) Die Firma Schleicher und Schüll in Düren liefert für den Zweck besonders entfettete Papierstreifen, in denen aber M. Siegfeld neuerdings (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 259) noch 4,5—20 mg ätherlösliche Stoffe fand. Es empfiehlt sich daher, auch diese Streifen vor dem Gebrauch nochmals zu entfetten.

[4]) Nach dem ersten Vorschlage wurde der entfettete und getrocknete Papierstreifen vorher zu einer Rolle von 35 mm Durchmesser aufgerollt, mit Platindraht zu-

trocken geworden ist, rollt man ihn leicht zusammen, umwickelt ihn mit einem feinen Platindraht, trocknet ihn auf einem Uhrglase bei 100° und erschöpft ihn im Soxhletschen Apparat, wie üblich, mit Äther.

Bei sog. homogenisierter Milch liefert das Adamssche Verfahren nach Buttenberg zu niedrige Ergebnisse.[1])

γ) Das Verfahren von Th. Dietrich[2]) mit Watte als Aufsaugemittel.

Filtrierpapier wird in etwa 27 cm lange und 8 cm breite Streifen geschnitten, über einen soliden Holzzylinder von 28 mm Durchmesser fest gewickelt und solcherweise eine 5—6 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt. In gleicher Weise wird eine Hülse von schneeweißer Verbandwatte[3]) angefertigt und in die Papierhülse hineingepaßt, was dadurch erreicht wird, daß man entsprechend lange und breite Streifen Watte sehr fest um einen Zylinder von 20 mm Durchmesser aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und in die Papierhülse hineinschiebt. Durch mehrmaliges Aufstoßen des Holzzylinders wird die am Boden befindliche Watte zusammengepreßt, alsdann wird der Zylinder herausgezogen und der innere Hohlraum lose mit Watte angefüllt. Von der gut durchgemischten Milch werden in einem mit Gummistopfen verschlossenen Wägeröhrchen 15—20 g abgewogen, hieraus in die Wattehülse gegossen, das entleerte Röhrchen zurückgewogen und die mit Milch beschickte Hülse in einem kleinen Glasschälchen mit flachem Boden bei 60—80° getrocknet. Die Watte saugt diese Milchmenge vollständig auf,[4]) bietet eine große Verdunstungsfläche und gestattet somit eine rasche Verdunstung des Wassers und eine rasche und vollkommene Ausziehung des Fettes.

Die Watte enthält etwa 0,017 %, das Papier 0,4 % in Äther lösliche Bestandteile; da das verwendete Papier nur etwa 1,5 g, die Watte 2,0—2,2 g wiegt, so beträgt deren Fettgehalt zusammen etwa 0,0094 g; der Fehler würde daher bei Anwendung von 18 g Milch etwa + 0,05 % Fett betragen, eine Größe, die bei Magermilch-Untersuchungen schon als beträchtlich zu bezeichnen ist. Es empfiehlt sich daher, auch bei diesem Verfahren nur Aufsaugungsmittel anzuwenden, die von ätherlöslichen Stoffen vollkommen befreit sind.

H. Timpe[5]) saugt die Milch durch einen mit Asbest gefüllten Gooch-Tiegel auf und verbindet mit der Bestimmung des Fettes gleichzeitig die der Trockensubstanz und der Asche.

δ) Das Verfahren von Röse-Gottlieb (Ausschüttelungsverfahren).

Das Verfahren von B. Röse[6]) wird in der Verbesserung von E. Gottlieb[7]) neuerdings von M. Weibull[8]), M. Kühn[9]), M. Siegfeld[10]), K. Farnsteiner[11]), J. Zink[12]) und M. Popp[13]) sehr empfohlen und den übrigen gewichtsanalytischen Verfahren als mindestens gleichwertig, teilweise sogar als diesen überlegen bezeichnet.

Die Ausführung geschieht nach dem Vorschlage von K. Farnsteiner[11]) in folgender Weise:

---

sammengehalten, dann mit Milch getränkt, indem man 5—10 ccm Milch in ein Bechergläschen gab, wog, den Papierstreifen hineintauchte und das Bechergläschen, nachdem der Papierstreifen mit Milch durchtränkt und aus dem Gläschen entfernt war, zurückwog.

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 964.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 413.

[3]) Zu beziehen von M. Küstermanns Nachfolger in Freiburg a. d. U.

[4]) Sollte etwas Milch durchsickern, was aber nur bei nicht sorgfältiger Herstellung der Hülse geschieht, so muß sie wieder in die Hülse gebracht werden.

[5]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, 5, 413; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, 3, 340.

[6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 100.

[7]) Landw. Versuchs-Stationen 1892, 40, 1.

[8]) Milch-Ztg. 1898, 27, 406.

[9]) Ebenda 1898, 27, 772.

[10]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 259.

[11]) Ebenda 1904, 7, 105.

[12]) Ebenda 1904, 7, 106.

[13]) Ebenda 1904, 7, 6.

10 ccm Milch werden gewogen (1), in die nachstehend (Fig. 248) abgebildete Meßröhre (2) gebracht und darauf der Reihe nach mit 2 ccm 10 %-igem Ammoniak (3), 10 ccm absolutem Alkohol, 25 ccm Äther und 25 ccm niedrigsiedendem Petroläther (4) versetzt. Nach jedem dieser Zusätze wird die Mischung kräftig geschüttelt. Der Zusatz des Petroläthers erfolgt am besten erst nach einigen Minuten, wenn sich die ätherische und wässerige Schicht vollständig getrennt haben. Nachdem die Röhre nunmehr mindestens 2 Stunden (5) ruhig gestanden hat, wird das Volumen der Ätherschicht, deren Grenzflächen bei genauer Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse stets in die graduierten Teile der Röhre fallen, abgelesen. 25 oder 40 ccm (6) der ätherischen Lösung werden darauf mit einer Pipette entnommen (7), in ein gewogenes Kölbchen gebracht, der Äther verdunstet, das zurückbleibende Fett 1 Stunde bei 100° getrocknet und nach dem vollständigen Erstarren gewogen. Aus der Menge des gefundenen Fettes, der angewendeten Ätherlösung und dem Gesamt-Volumen der Ätherlösung berechnet man die in der angewendeten Milchmenge vorhandene Fettmenge, die man auf Gewichts-Prozente umrechnet (8).

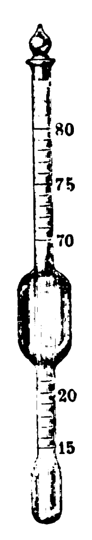


Fig. 248. Apparat zur Fettbestimmung nach Röse-Gottlieb.

Anmerkungen zu vorstehendem Verfahren: 1. Da nach K. Farnsteiner eine für 10 ccm Wasser geeichte Pipette nicht genau 10 ccm Milch ausfließen läßt — die bei zahlreichen Versuchen ausfließende Milchmenge betrug 0,02—0,14 g weniger, als sich durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewichte ergab — so ist das Abmessen weniger genau. Doch dürfte es bei Milch, welche noch nicht sauer ist, meist genügen, 10 ccm abzumessen und für die Berechnung auf Gewichts-Prozente ein mittleres spezifisches Gewicht von 1,03 anzunehmen. K. Farnsteiner bedient sich zum Abwägen der Milch besonders zu diesem Zwecke angefertigter Reagensgläser mit Fuß, welche in 5 und 10 ccm geteilt sind und mit einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt werden können. Bei Rahm ist das Abwägen unerläßlich; man wägt von diesem nur 5 ccm ab, ersetzt das fehlende Volumen durch 5 ccm Wasser. Die Wägegläschen spült man mit den erforderlichen Reagenzien der Reihe nach aus.

2. Statt dieser von K. Farnsteiner empfohlenen Meßröhre (welche nebst Pipetten von Dr. Sauer und Dr. Göckel in Berlin bezogen werden kann) kann man sich auch eines in $^1/_{10}$ ccm geteilten Meßzylinders mit Stopfen bedienen.

3. 10 %-iges Ammoniak hat ein spezifisches Gewicht von 0,96. Während K. Farnsteiner bei saurer Milch die Anwendung von stärkerem Ammoniak empfiehlt, kann man nach M. Popp aber jedes beliebige 5—25 %-ige Ammoniak (spezifisches Gewicht 0,98—0,91) verwenden und genügt 1 ccm auch des 5 %-igen Ammoniaks bei Buttermilch mit 70,4 Säuregraden.

4. Während Gottlieb einen bis zu 80° siedenden Petroläther vorschrieb, empfiehlt M. Popp solchen, der bei 60° und M. Siegfeld solchen, der bei 50° vollkommen flüchtig ist.

5. Nach Gottlieb sollte die Mischung mindestens 6 Stunden stehen; nach M. Popp genügt schon $^1/_2$-stündiges Stehen der Mischung. Die Ätherlösung ist zwar dann nicht ganz klar, dies kommt aber auch bei 6-stündigem Stehen vor; nach 24-stündigem Stehen ist sie vollkommen klar; er empfiehlt 1-stündiges Stehenlassen. Nach K. Farnsteiner kann die Mischung auch über Nacht stehen. Nach Kühn enthält das gefundene Fett etwa 0,01 % „Nichtfett".

6. A. Hesse[1]) empfiehlt die ganze Ätherlösung abzuhebern, die gleiche Menge Äther nachzugeben und abermals abzuhebern. Er fand so bei fettreicher Milch und bei Rahm auf diese Weise etwas höhere Werte.

---

[1]) Molkerei-Ztg. Hildesheim 1902, 16, 49; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 863.

7. Gottlieb hat das Überdrücken der Fettlösung mit einer Röhrenanordnung wie bei Spritzflaschen unter Anwendung eines kleinen Gummiballons empfohlen; ebenso empfiehlt M. Popp abhebern der Ätherlösung. Gottlieb und Popp empfehlen 1,5 ccm Fettlösung in dem Zylinder zurückzulassen, alsdann entspreche der gefundene Fettgehalt direkt 10 g Milch.

8. Beispiel: Angenommen, es seien 10,3 g Milch angewendet, das Volumen der ätherischen Fettlösung habe 52,5 ccm betragen, von diesem seien 40 ccm abpipettiert und in diesen seien 0,2540 g Fett gefunden. Dann enthielt die Milch

$$\frac{0{,}2540 \times 52{,}5 \times 100}{40 \times 10{,}3} = 3{,}24\ \%\ \text{Fett.}$$

ε) Sonstige Verfahren.

W. Schmid[1]) gibt zur schnellen Bestimmung des Fettes in der Milch in ein in $^1/_{10}$ ccm eingeteiltes Reagensglas von etwa 50 ccm Inhalt — St. Boudzynski[2]) hat für den Zweck ein kalibriertes Röhrchen mit 2 kugeligen Erweiterungen empfohlen — 10 ccm Milch oder 5 ccm Rahm, setzt 10 ccm Salzsäure zu, kocht unter Umschwenken, bis die Eiweißstoffe sich wieder gelöst haben und die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist, kühlt auf etwa 40° ab und fügt 30 ccm Äther zu. Es wird tüchtig durchgeschüttelt, 15—20 Minuten bei Zimmertemperatur oder besser im Wasserbade bei 40° stehen gelassen, das Volumen der Ätherlösung genau gemessen und hiervon werden nach vollständigem klarem Absetzen 10 bezw. 20 ccm, die keine Wassertröpfchen zeigen dürfen, abpipettiert. Man gibt letztere in einen gewogenen Porzellantiegel, läßt im Wasserbade verdunsten, trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 100° und wägt.

Anmerkung: Kommt die Milch, wie nicht selten im Sommer, in geronnenem, saurem Zustande ins Laboratorium, so hält es schwer, durch Schütteln allein ein vollständig homogenes Gemisch wieder herzustellen. Man setzt alsdann am zweckmäßigsten einige Tropfen Ammoniak oder auch, aber weniger empfehlenswert, 40%-ige Kalilauge bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion hinzu und schüttelt anhaltend durch. Genügen einige Tropfen nicht, so mißt man eine bestimmte Menge von letzterer ab und korrigiert hiernach die gefundene Fettmenge. — Vergl. oben S. 448 über die Bestimmung des spez. Gewichtes in geronnener Milch.

Zum Eintrocknen empfiehlt sich nach M. Kühn[3]) in letzterem Falle ein Gemisch von Sand, Gips und 1—3 g saurem schwefelsaurem Kalium, welches letztere eine Verseifung des Fettes durch freies Alkali verhindert. Man kann letzteres zu dem Zweck vor dem Eintrocknen auch durch Essigsäure neutralisieren.

Es empfiehlt sich, für Fett- sowohl wie für Trockensubstanz in geronnener Milch Doppel-Bestimmungen auszuführen.

Mitunter gehen bei geronnener saurer Milch nicht unerhebliche Mengen „Milchsäure“ mit in die ätherische Lösung über; G. Schmöger empfiehlt alsdann, den Ätherauszug mit heißem Wasser durchzuschütteln, nach dem Erkalten durch ein feuchtes Filter zu filtrieren und das Fett durch Alkohol und Äther in das Kölbchen zurückzubringen.

Manetti und Musso[4]) fanden, daß der Ätherauszug der Milch (besonders der sauren Milch) mitunter dunkelrote Tröpfchen einschließt, die in Äther und Wasser löslich, dagegen in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind; H. Ritthausen, welcher diese dunkelroten Tröpfchen ebenfalls beobachtete, ist der Ansicht, daß sie in ihren Eigenschaften mehr dem Dextrin als dem Milchzucker ähnlich sind.

b) Das aräometrische Fettbestimmungsverfahren von Fr. Soxhlet.

Schüttelt man eine bestimmte Menge Milch mit Kalilauge und einer bestimmten Menge Äther, so nimmt der Äther alles Fett aus der Milch auf, es bildet sich eine

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, 27, 464.
[2]) Landw. Jahrb. d. Schweiz 1889; Chem.-Ztg. 1890, 14, Rep. 20.
[3]) Milch-Ztg. 1889, 18, 561.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1877, 16, 397.

Ätherfettlösung, deren spezifisches Gewicht im Verhältnis zu der aufgenommenen Menge Fett steht.[1]) Hat man dieses Verhältnis empirisch festgestellt, so läßt sich im gegebenen Falle aus dem spezifischen Gewicht der Ätherfettlösung auf deren Gehalt an Fett schließen.

Zur Ausführung des Verfahrens sind erforderlich:

1. Der Apparat für die Ausführung der Dichtebestimmung mit den beigegebenen drei Pipetten zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Äther sowie mehrere Schüttelflaschen.
2. Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26—1,27.
3. Wasserhaltiger (wassergesättigter) Äther.
4. Gewöhnlicher Äther.
5. Ein Gefäß von mindestens 4 l Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17—18° zu bringen hat. Für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Versuche muß das Gefäß entsprechend größer sein. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühler 18° als Anfangstemperatur.



Fig. 249. Handschleuder nach Fr. Soxhlet.

Ausführung des Verfahrens: Von der gründlich gemischten Milch, welche man auf 17,5° (17—18°) abgekühlt bezw. erwärmt hat, mißt man 200 ccm ab, indem man die große Pipette bis zur Marke vollsaugt; man läßt den Inhalt derselben in eine der Schüttelflaschen von 300 ccm Inhalt auslaufen und entleert sie schließlich durch Einblasen.

Auf gleiche Weise mißt man 10 ccm Kalilauge mit der kleinen Pipette ab, fügt diese der Milch zu, schüttelt gut durch und setzt nun 60 ccm wasserhaltigen Äther zu, welchen man in der hierfür bestimmten Pipette abgemessen hat. Der Äther soll beim Einmessen eine Temperatur von 16,5—18,5° haben (17,5° normal). Nachdem die Flasche gut mittels eines Korkes oder Gummistöpsels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe $^1/_2$ Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäß mit Wasser von 17—18° und schüttelt $^1/_4$ Stunde lang von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute die Flasche ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stöße in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem $^1/_4$-stündigem ruhigem Stehen hat sich im oberen verjüngten Teile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man in der letzten Zeit dem Inhalt der Flasche eine schwach drehende Bewegung verleiht. Zur schnelleren Abscheidung der Ätherfettlösung hat Soxhlet die vorstehende Handschleuder (Fig. 249) eingerichtet, welche von Joh. Greiner in München geliefert wird.

Engström empfiehlt zur schnelleren Abscheidung der Ätherfettlösung einen Zusatz von 20—30 Tropfen Essigsäure, tüchtiges Durchschütteln erst der geronnenen, dann der mit 60 ccm Äther versetzten Milch, darauf erst Zusatz von 13—15 ccm Kalilauge. G. Schmöger setzt 10 g Kaliumsulfatlösung zu und berechnet den Fettgehalt nach einem eigenen Verfahren. Es ist gleichgültig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Teil, wenn dieser nur genügend groß ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muß vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch ($4^1/_2$—5 %) dauert die Abscheidung länger als die angegebene Zeit,

[1]) Natürlich unter der Voraussetzung, daß das Milchfett stets annähernd dasselbe spezifische Gewicht besitzt, was angenommen werden kann.

manchmal, aber ausnahmsweise, 1—2 Stunden. In solchen Fällen, wie überhaupt, wenn man ein genügend großes Wassergefäß hat, ist es zweckmäßig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen.

Der nachstehende Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Ätherfettlösung (Fig. 250) ist wie folgt angeordnet:

Das Stativ trägt mittels verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr A, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschukschläuche befinden. Der Träger des Kühlrohres ist um die wagerechte Achse drehbar, so daß das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Zentrisch in dem Kühlrohr befestigt ist ein Glasrohr B, welches um 2 mm weiter ist, als der Schwimmkörper des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschließen des unteren Teiles durch das Aräometer oder ein Festklemmen desselben zu verhindern, sind an dem unteren Ende drei nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittels eines Korkes zu verschließen.

Das Aräometer C trägt auf der Skala der Röhre die Grade 66—43, welche den spezifischen Gewichten 0,766—0,743 bei 17,5° entsprechen.

Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in $^1/_5$ Grade nach Celsius geteiltes Thermometer, welches noch $^1/_{10}{}^0$ abzulesen gestattet. An die verengte Verlängerung des Rohres B, welches aus dem unteren Ende des Kühlrohres A hervorragt, ist unten mittels eines kurzen Kautschukschlauches ein knieförmig gebogenes Glasrohr D befestigt, welches durch die eine Bohrung eines konischen Korkstöpsels E geht; durch die andere Bohrung des letzteren geht gleichfalls ein Knierohr F mit kürzerem, senkrechtem Schenkel. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn zugeklemmt werden. Das Stativ trägt gleichzeitig die drei Meßröhren für Milch, Lauge und Äther.

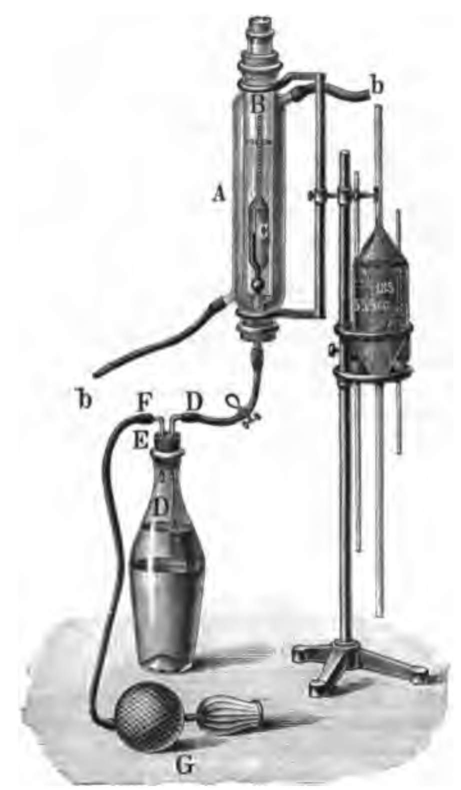


Fig. 250. Soxhlets Apparat zur aräometrischen Fettbestimmung.

Behufs Gebrauches taucht man den Kautschukschlauch b des unteren seitlichen Ablaufrohres am Kühler in das Gefäß mit Wasser von 17,5°, saugt am oberen Schlauch b, bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat, und verschließt, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle den Kork E in die Mündung und schiebt das langschenklige Knierohr soweit herunter, daß das Ende bis nahe an die untere Grenze der Ätherfettschicht eintaucht, wie es durch die Zeichnung veranschaulicht ist. Nachdem man den kleinen Gummiblasebalg an das kurze Knierohr F gesteckt und den Kork in der Röhre B gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn und drückt möglichst sanft die Kautschukbeutel G; die klare Ätherfettlösung steigt in das Aräometerrohr und hebt das Aräometer; wenn letzteres schwimmt, schließt man den Quetschhahn und befestigt den Kork im Aräometerrohr, um eine Verdunstung des Äthers zu vermeiden. Man wartet 1—2 Minuten, bis Temperaturausgleichung stattgefunden hat, und liest den Stand der Skala ab, nicht ohne vorher die Spindel in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Knierohrs am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfußes sehr

leicht gelingt. Da das spezifische Gewicht durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muß die Temperatur bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Ätherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Aräometer-Ablesung die Temperatur der Flüssigkeit an dem Thermometer im Schwimmkörper auf $^{1}/_{10}{}^{0}$ ab. War die Temperatur genau 17,5⁰, so ist die Angabe des Aräometers ohne weiteres richtig, im anderen Falle hat man das abgelesene spezifische Gewicht auf die Temperatur von 17,5⁰ zu reduzieren; man zählt für jeden Grad, den das Thermometer mehr zeigt als 17,5⁰, einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad, den es weniger zeigt als 17,5⁰, einen Grad von demselben ab. Aus dem für 17,5⁰ gefundenen spezifischen Gewicht ergibt sich direkt der Fettgehalt in Gewichtsprozenten aus der Tabelle XII a No. 1 im Anhang.

Um nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung instand zu setzen, lichtet man den Kork der Schüttelflasche und läßt die Fettlösung in dieselbe zurückfließen. Hierauf gießt man das Aräometerrohr B voll mit gewöhnlichem Äther und läßt auch diesen abfließen. Treibt man mittels des Blasebalgs einen kräftigen Luftstrom durch den ganzen Apparat, so erhält man denselben rasch rein und trocken.

Ursprünglich war dieses aräometrische Fettbestimmungsverfahren, das nach zahlreichen vergleichenden Untersuchungen mit den gewichtsanalytischen gut übereinstimmende Ergebnisse liefert, nur für ganze oder Vollmilch brauchbar; bei Magermilch oder abgerahmter Milch von etwa 1 % Fettgehalt bildet sich beim Schütteln mit der vorgeschriebenen Menge Kalilauge und Äther eine dicke, gallertartige Masse, so daß sich nach tagelangem Stehen keine Spur einer Ätherfettschicht absetzt. Um auch für diese Fälle das Verfahren anwenden zu können, bedient sich Fr. Soxhlet einer geringen Menge Seifenlösung.

Von einer Seifenlösung, am besten stearinsaurem Kalium — dasselbe wird bereitet, indem man 15 g von der Masse einer Stearinkerze mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm der für die Ausführung der Bestimmung vorrätigen Kalilauge von 1,27 spezifischem Gewicht einige Minuten im Wasserbade erhitzt, bis alles klar gelöst ist, und auf 100 ccm auffüllt — setzt man der in der Schüttelflasche eingemessenen Milch 0,4—0,5 ccm = 20—25 Tropfen zu, schüttelt gut durch und verfährt sonst genau, wie für ganze Milch vorgeschrieben ist.

Es ist natürlich bei Magermilch ein besonderes Aräometer für niedrigere spezifische Gewichte erforderlich. Die Korrekturen für Temperatur über oder unter 17,5⁰ sind die gleichen wie bei der ganzen Milch.

Für die Ablesungen des prozentigen Fettgehaltes aus dem spezifischen Gewicht ist ebenfalls eine besondere Tabelle entworfen. (Siehe Anhang unter Hilfstabellen No. XIIa No. 2.)

Anmerkungen: Von einigen Seiten, so von J. Skalweit[1]) und J. Klein[2]) ist behauptet, daß das Soxhletsche Verfahren der Revision bedürftig sei, weil das gewichtsanalytische Verfahren (nach Adams) mehr ergeben habe. Nach Soeldners Untersuchungen[3]) indes sind diese Differenzen nicht vorhanden. Sollte trotzdem die Behauptung Kleins richtig sein, so würde damit das Soxhletsche Verfahren nicht hinfällig, sondern nur die Tabellen einer Abänderung bedürftig sein. J. Klein findet auch, daß transportierte Milch nach Soxhlets Verfahren stets etwas mehr Fett liefert, als die Milch vor dem Versand. Wird ferner die Ätherfettlösung erst nach einigen Tagen abgespindelt, so pflegt — wahrscheinlich infolge von Seifenbildung — ebenfalls etwas mehr Fett gefunden zu werden. Cronander[4]) hat das Soxhletsche Verfahren dahin abgeändert, daß er nicht das spezifische Gewicht der Ätherfettlösung bestimmt, sondern nach Abheben und Verdunsten des Äthers das rückständige Fett in einer graduierten Röhre mißt. — H. Timpe[5]) will durch Verdünnen von 50 ccm Milch mit 50 ccm Wasser einige Vorteile erzielen.

[1]) Repert. f. analyt. Chemie 1887, 383.
[2]) Milch-Ztg. 1888, **17**, 813 und 904.
[3]) Ebenda 1888, **17**, 802 und 865.
[4]) Vergl. Swen Müller in Milch-Ztg. 1886, **15**, 161.
[5]) Chem.-Zeitung 1894, **18**, 392.

c) **Die Zentrifugalverfahren.**

Seit etwa einem Jahrzehnt sind die Verfahren, nach welchen das Fett der Milch durch Zentrifugieren quantitativ abgeschieden wird, in einer Weise ausgebildet, daß sie z. T. den gewichtsanalytischen und dem aräometrischen Verfahren kaum nachstehen. Da die Richtigkeit der Ergebnisse bei diesen Verfahren aber stets von der richtigen Kalibrierung der Meßröhrchen abhängt, so dürfte es sich empfehlen, diese entweder im Laboratorium nachzuprüfen oder nur amtlich geeichte Röhrchen zu verwenden.

Der erste Apparat dieser Art war:

α) Der Laktokrit. Das Verfahren gründet sich darauf, das Kasein durch reichlichen Überschuss von Säuren zu lösen und das hierdurch frei gewordene Fett durch Zentrifugalkraft auszuschleudern. Die Höhe der Fettschicht wird direkt abgelesen. Die Konstruktion des Laktokrits ist insofern dem Lavalschen Separator angepaßt, als derselbe nach Herausnahme des Rotationskörpers in die Umhüllung des Separators eingesetzt wird. Da das Laktokrit-Verfahren durch die neueren Zentrifugalverfahren übertroffen und daher z. Z. wohl kaum noch angewendet wird, sehen wir hier von der Beschreibung dieses Verfahrens ab.

Von den neueren Zentrifugalverfahren, bei denen die Zentrifugen teils mit der Hand, teils durch Maschinenkraft angetrieben werden, sei hier zunächst aufgeführt:

β) Das Zentrifugalverfahren von Wilh. Thörner.[1]) — Die benutzte Zentrifuge ist eine Abänderung der Viktoria-Zentrifuge von Waston, Laidlow & Co. in Glasgow; Thörner hat dieselbe für die verschiedenartigsten Laboratoriumszwecke, außer für Bestimmung des Fettes in der Milch zur Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes der Butter, zur Trennung der Stärkearten in Mehlgemischen, zur Abscheidung leichter Schwebestoffe in Sputum, Harn, Wein, Bier und Wasser usw. eingerichtet.

Die Benutzung derselben für die Bestimmung des Fettes in der Milch und den Milcherzeugnissen geschieht in folgender Weise:

Je 10 ccm der gut durchmischten Milch werden in den unteren Teil des Zentrifugierröhrchens (Fig. 251) gebracht und hierauf aus einer Bürette 1,5 ccm einer alkoholischen Kalilösung, welche 160 g Kalihydrat im Liter enthält, oder 1 ccm einer wässerigen Kalilösung, welche 500 g Kalihydrat im Liter enthält, hinzugefügt. Jetzt setzt man den Gummistopfen mit noch offenem Quetschhahn auf und vermischt die beiden Flüssigkeiten innig durch sanftes Aufschlagen des möglichst geneigt gehaltenen Röhrchens auf die innere Fläche der linken Hand. Hierauf hängt man das Röhrchen mittels des oberen, zu diesem Zweck etwas weiter hergestellten Ansatzes in eine entsprechend große Öffnung eines kochenden Wasser- oder Dampfbades und schließt nach etwa 10—15 Sekunden den Quetschhahn. Das Aufsetzen des Gummistopfens und das nachherige Schließen des Quetschhahnes geschieht nur beim Versieden mit alkoholischer Kalilösung und ist notwendig, weil sonst leicht ein Überkochen der Flüssigkeit stattfindet. Nach etwa 2—3 Minuten entfernt man das Röhrchen aus dem Wasserbade. Die Flüssigkeit hat jetzt infolge der Einwirkung der Alkalilösung eine mehr oder weniger braune Farbe angenommen. Man schüttelt nochmals, wie oben angegeben, durch und läßt dann aus einem Tropftrichter Eisessig bis auf etwa 1 ccm unter dem verjüngten Teil des Röhrchens zufließen. Hierauf wird, wenn noch Käsestoffflöckchen ungelöst erscheinen, nochmals durchgeschüttelt und dann mit dem Zusatz der Säure fortgefahren, bis das Flüssigkeitsgemisch etwa den Teilstrich 0—1 erreicht. Jetzt wird wiederum der Gummistopfen aufgesetzt, der Quetschhahn geschlossen und das

[1]) Chem.-Ztg. 1892, **16**, 1101. Die Zentrifuge wird angefertigt von Dirks & Möllmann in Osnabrück.

Röhrchen in das kochende Wasserbad gehängt. Nach einigen Minuten nimmt man das Röhrchen aus dem Dampfbade, entfernt den Gummistopfen mit der Vorsicht, zunächst den Quetschhahn zu öffnen, und zentrifugiert 2 Minuten mit einer Geschwindigkeit von etwa 2000 Umdrehungen bei Anwendung des größeren, oder 3000 Umdrehungen bei Verwendung des kleineren Zentrifugentellers; das Milchfett hat sich jetzt quantitativ und scharf begrenzt auf der Flüssigkeit, die vollständig durchscheinend geworden ist und keinen Bodensatz oder dergleichen enthalten darf, abgeschieden. Man setzt nun stets den Gummistopfen mit geschlossenem Quetschhahn oder auch einem einfachen Vollstopfen fest auf und bringt es, um die zum Ablesen notwendige Temperatur von 100° zu erreichen, noch etwa 5 Minuten in das Dampfbad zurück. Schließlich hebt man das Zentrifugierröhrchen, indem man das obere Ende des Gummischlauches erfaßt, so weit aus dem Wasserbade empor, bis die untere Erweiterung die Einsetzöffnung wieder schließt, und liest die Höhe der Fettschicht an der Einteilung des Röhrchens genau ab, wobei jeder Teilstrich $^1/_{10}$ % Fett entspricht. Um die Genauigkeit der Ablesung der ausgeschiedenen Fettschicht noch wesentlich zu erhöhen, ist eine einfache Ablesungsvorrichtung vorgesehen, welche darin besteht, daß das Röhrchen mit dem unteren Teil in eine ausgepolsterte erwärmte Holzröhre gesteckt und die Höhe der Fettschicht mit einer an der Holzröhre befestigten Lupe abgelesen wird.



Fig. 251. Röhrchen für Thörners Zentrifuge.

γ) Die Acid-Butyrometrie[1]) von N. Gerber. Dieses Verfahren, welches auf der Lösung des Nichtfettes der Milch durch starke Schwefelsäure unter Zusatz von Amylalkohol beruht, hat in den letzten Jahren in Deutschland wegen der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung die ausgedehnteste Anwendung gefunden. Die nachfolgenden Ausführungen sind nach der Gebrauchsanweisung vom Juli 1904 ergänzt. Man verfährt in folgender Weise:

10 ccm (1) technisch reine Schwefelsäure (2) bringt man mittels einer Pipette (3) in das schräg gehaltene „Butyrometer" (Fig. 252) (4), wobei man die Säure so einfließen läßt, daß der Butyrometerhals möglichst wenig von der Säure befeuchtet wird. Darauf mißt man 11 ccm Milch von 15° ab, läßt dieselbe aus der Pipette an der Bauchung des Butyrometers entlang langsam auf die Säure fließen, so daß sich beide möglichst wenig vermischen, alsdann gibt man 1 ccm Amylalkohol (5) hinzu. Diese Reihenfolge ist genau inne zu halten (6).

Nachdem sämtliche Butyrometer in dieser Weise beschickt sind, verschließt man jedes einzelne mit einem trocknen und rissefreien Gummipfropfen und schüttelt rasch (7) und kräftig, bis sich die Milch unter Erwärmung und Dunkelbraunfärbung zu einer gleichmäßigen Flüssigkeit ohne Flocken gelöst hat (8). Ist dies geschehen, so wiegt man die Butyrometer noch einige Male hin und her und stellt sie vor dem Zentrifugieren kurze Zeit — höchstens 15 Minuten (9) — in ein Wasserbad von 60—70°. Alsdann bringt man die Butyrometer (10) mit den Stopfen nach

---

[1]) Sämtliche Apparate und Reagenzien werden von der Firma Fr. Hugershoff in Leipzig (Karolinenstr. 13) für 2, 4, 8, 16, 24 und 32 gleichzeitige Fettbestimmungen geliefert.

außen in die Metallhülsen der Zentrifuge, wobei des Gleichgewichts wegen stets 2 Butyrometer einander gegenüberliegen müssen. Darauf schraubt man den Deckel der Zentrifuge fest zu, setzt die Zentrifuge in Bewegung (11) und hält sie 5 Minuten lang bei einer Umdrehungszahl (12) von etwa 700—800 in der Minute in Bewegung. Nach dieser Zeit hat sich das Fett in einer schön lichtbrechenden Schicht in dem Butyrometer abgeschieden (13). Man legt darauf die Butyrometer noch einige Minuten in ein Wasserbad von 60—70^0 (möglichst 65^0, da auf diese Temperatur die Butyrometer justiert sind) und zwar so, daß möglichst auch die ganze Fettschicht in der Skala von warmem Wasser umgeben ist (14). Darauf werden die Butyrometer nacheinander aus dem Wasserbade herausgenommen und nun rasch abgelesen, indem man das Butyrometer gegen das Licht hält, den Pfropfen etwas hereindrückt, bis die untere scharfe Grenze der Fettschicht dadurch genau mit einem Hauptteilstrich zusammenfällt und nun rasch die Höhe der Fettschicht in $^1/_{10}$ Teilstrichen oder Graden abliest. Bei Vollmilch gilt der niedrigste, bei fettarmer Magermilch, Buttermilch oder Käsemilch dagegen der mittlere Punkt des oberen Meniskus als der richtige Ablesungspunkt. Die abgelesene Anzahl Teilstriche oder Grade $\times\, ^1/_{10}$ geben die Fettprozente an (also z. B. abgelesene Grade $35 \times {}^1/_{10} = 3{,}5$ Gewichtsprozent Fett). Die Ablesung kann mit Sicherheit auf $^1/_2{}^0 = 0{,}05$ Gewichtsprozent geschehen, also $33^1/_2{}^0 = 3{,}35$ Gewichtsprozent Fett; $^1/_8$ und $^1/_4$ Grad lassen sich, besonders mittels einer Lupe, noch abschätzen.



Fig. 252. Normal-Butyrometer nach Gerber.

Man liest stets zweimal ab, wobei zu beachten ist, daß der untere Einstellungspunkt mit dem Pfropfen auch wirklich festgehalten wird. Stimmen zwei Ablesungen nicht untereinander, so setzt man das Butyrometer noch einmal kurze Zeit ins Wasserbad und liest nochmals ab.

Sind den Milchproben zur Frischhaltung zu große Mengen von Kaliumbichromat oder Formaldehyd zugesetzt, so werden nach M. Siegfeld[1]) die Fettbestimmungen ungenau.

A. W. Kaniß[2]) hat den Nachweis von nitrathaltigem Wasser mit der Fettbestimmung nach Gerber verbunden, indem er einen geringen Zusatz von Formaldehyd macht; vergl. unten No. 14 b „Nachweis von Salpetersäure in der Milch".

Anmerkungen zu vorstehendem Verfahren: 1. Alle Reagenzien und die Milch sollen eine Temperatur von möglichst nahe 15^0 haben.

2. Die Schwefelsäure soll bei 15^0 ein spezifisches Gewicht von 1,820—1,825, entsprechend 90—91 % reiner Schwefelsäure oder 1650—1660 g H_2SO_4 im Liter haben. Diese Säure paßt für die gehaltreichsten Milchsorten; nach M. Siegfeld (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 259) genügt eine Säure von 1,810 spezifischem Gewicht; bei stärkerer Säure tritt leicht Pfropfenbildung ein.

3. Für Massenuntersuchungen werden automatische Abmeßvorrichtungen von verschiedener Einrichtung empfohlen.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 397.
[2]) Molkerei-Ztg. Berlin 1901, **11**, 374.

4. Außer dem Normal-Rund-Butyrometer, dessen Form die Fig. 252 zeigt, werden ferner noch geliefert: a) „Präzisions-Butyrometer“, bei denen die Hauptstriche um das ganze Rohr herumgezogen sind und das Lumen des oberen Skalenstückes um mehr als das Doppelte verengt ist, und zwar ohne Schwächung des Rohres. Hierdurch wird genauere Ablesung des Fettgehaltes (bis auf 0,025 %) ermöglicht. Diese Butyrometer eignen sich namentlich für die Untersuchung von fettärmeren Milchen (Magermilch, Buttermilch, Käsemilch). — b) „Plan- bezw. Konvex-Butyrometer“ mit breiter Skala und runder Lichtung. Diese Butyrometer sollen eine größere Genauigkeit, Schnelligkeit und Sicherheit unter möglichster Schonung der Augen auch bei fettarmen Milchen ermöglichen und werden von Gerber z. Z. als die besten empfohlen.

5. Der Amylalkohol soll bei 15° ein spezifisches Gewicht von nahezu 0,815 oder 95—96° Tralles haben. Siedepunkt 128—130°. Der Amylalkohol ist nur dann brauchbar, wenn 1 ccm desselben im Butyrometer mit 10 ccm Schwefelsäure und 11 ccm Wasser geschüttelt, hierauf 2—3 Minuten geschleudert und 24 Stunden stehen gelassen, keine ölige Abscheidung gibt; anderenfalls wird durch Verwendung desselben zu viel Fett gefunden. M. Siegfeld[1]) empfiehlt zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines neuen Amylalkohols vergleichende Fettbestimmungen unter Verwendung eines bewährten Amylalkohols auszuführen.

6. H. Droop-Richmond und F. R. O'Shaughnessy[2]) fanden unter Umständen bis 0,5 % zu hohe Ergebnisse und dabei dunkel gefärbte Fette, wenn sie Schwefelsäure und Amylalkohol zuerst mischten und dann erst die Milch hinzu gaben.

7. Schüttelt man nicht rasch, so kann es vorkommen, daß dadurch die Fettschicht lichtbraun bis violett gefärbt wird und sich ein dünnes Scheibchen unter der Fettschicht bildet, wodurch die genaue Ablesung erschwert wird.

8. Um eine größere Anzahl Proben gleichzeitig für das Ausschleudern vorzubereiten und sofort noch warm zentrifugieren zu können, bedient man sich besonderer Schüttelgestelle, mit denen man, je nach ihrer Größe, 4—32 Butyrometer auf einmal schütteln kann.

9. Bei längerem Erhitzen zeigen sich leicht dunkele Ausscheidungen unter der Fettschicht.

10. Vor dem Einlegen in die Zentrifuge müssen die Butyrometer so hoch gefüllt, d. h. die Gummistopfen so weit hineingeschraubt werden, daß der Flüssigkeitsspiegel in der Nähe des Nullpunktes steht.

11. Für die Butyrometrie sind folgende Zentrifugen-Konstruktionen hergestellt worden: a) „Ideal“ (Universal) mit beweglichen Hülsen und zusammenlegbarem Schleuderschirm und Riemenzug; für 2 oder 4 Proben; besonders für die Reise geeignet. — b) „Simplex“, Kreiselzentrifuge mit Schnurantrieb; einfachste Konstruktion, leicht auseinandernehmbar; für 4, 8 oder 16 Proben. — c) „Original-Rapid“ mit Rapid-Antrieb (Riemenzug). Die Umdrehungsgeschwindigkeit kann während des Laufes noch gesteigert werden; für 4, 8, 16 oder 24 Proben. — d) „Excelsior“ mit Federantrieb; für 8, 16 oder 24 Proben. — e) „Turbine“ für Dampf- und Wasserbetrieb; für 16, 24 oder 32 Proben. — f) „Blitz“ mit Kurbelantrieb; für 8, 16, 24 oder 32 Proben. — g) „Electro“ für elektrischen Antrieb (110 bezw. 220 Volt Spannung und $1^1/_2$ Ampère Stärke); für 8, 16, 24 und 32 Proben. — h) „Triumph“ mit Heizvorrichtung und Kurbelantrieb; für 24 und 32 Proben.

12. Die Umdrehungsgeschwindigkeit kann mit einem auf dem Deckel anbringbaren Tourenzähler — die neueste Konstruktion ist das „Bifluid-Tachometer“ — gemessen werden. Geschwindigkeiten von über 1200 Umdrehungen sind zwecklos und bei den 32-er Zentrifugen bedenklich, d. h. unter Umständen gefährlich.

13. Sollte das Fett, etwa infolge zu geringer Umdrehungsgeschwindigkeit oder Dauer, nicht scharf abgeschieden sein, so werden die Butyrometer abermals einige Minuten erwärmt und abermals zentrifugiert.

14. Hierzu geeignete Wasserbäder können von dem Fabrikanten bezogen werden.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 16, 1217.

[2]) Analyst 1899, 24, 146.

d) Die refraktometrische Fettbestimmung mittels des Milch-Refraktometers nach Wollny.

R. Wollny benutzt die Refraktion einer konzentrierten Ätherfettlösung von 17,5° zur Bestimmung des Fettgehaltes. Die Ausführung der Fett-Bestimmung geschieht nach Naumann[1]) in folgender Weise:

30 ccm der gut durchgemischten, möglichst 17,5° warmen Milch (1) werden in das Wollnysche Fläschchen (Fig. 253) von etwa 50 ccm Inhalt, welches bei 30 ccm eine Marke trägt, gegeben (2), mit 3 ccm kupferoxydhaltiger Lauge (3) versetzt und in einem Schüttelwerke (4) 10 Minuten lang geschüttelt. In die darauf wieder in das Wasserbad von 17,5° gebrachten Fläschchen gibt man mittels einer automatischen Pipette (Fig. 254) 6 ccm mit Wasser gesättigten Äther (5) von 17,5°, worauf man das Fläschchen sofort wieder verschließt und abermals mindestens 15 Minuten im Schüttelwerke schüttelt. Zur Abscheidung einer klaren Ätherfettschicht werden die Fläschchen nunmehr in einer Zentrifuge (6) geschleudert. Die ausgeschleuderten Proben kommen dann nochmals etwa 3 Minuten in das Wasserbad von 17,5° und sind damit für die refraktometrische Untersuchung fertig vorbereitet.

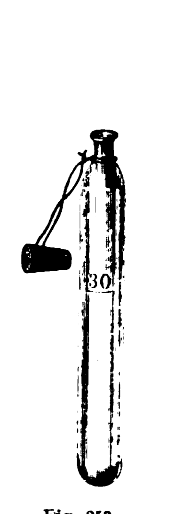


Fig. 253. Wollnysches Fläschchen.



Fig. 254. Automatische Pipette für die Abmessung des Äthers.

Das Wollnysche Milchfett-Refraktometer (7) wird mittels eines Pulfrichschen Apparates zur Erzeugung eines beständig temperierten Wasserstromes oder einer ähnlich wirkenden Vorrichtung auf 17,5° (8) gebracht, auf seine genaue Justierung (9) geprüft und gereinigt (10). Nachdem es wieder geschlossen ist, entnimmt man mittels eines Glasröhrchens (11) aus dem schräggehaltenen Wollnyschen Fläschchen einen Teil der klaren Ätherfettlösung und bringt diese so schnell wie möglich durch die an dem Refraktometer befindliche Spaltöffnung zwischen die Prismenflächen. Hierauf beobachtet man den Stand der Schattengrenze (12) im Fernrohr, wobei man sich zur genauen Ablesung des Standes der vorhandenen Mikrometerschraube bedient, indem man diese auf einen ganzen Skalenteil einstellt. Darauf werden die Prismenflächen wieder gereinigt (10) und kann nunmehr mit der Untersuchung weiterer Proben begonnen werden.

Aus den abgelesenen — und sofern die Temperatur nicht genau 17,5° betrug, auf diese Temperatur umgerechneten (13) — Refraktometerzahlen ermittelt man mit Hilfe der Tabelle No. XIIb (am Schlusse) den prozentigen Fettgehalt der Milch (14).

Anmerkungen zu vorstehendem Verfahren: 1. Naumann gibt auch eine eingehende Vorschrift für Molkereien und Landwirte zur sachgemäßen Probenahme von Milch während eines längeren Zeitraumes zwecks Bezahlung derselben nach dem Fettgehalt.

[1]) Milch-Ztg. 1900, **29**, 50.

Auf diese Ausführungen kann an dieser Stelle nur verwiesen werden. Bemerkt sei hier nur, daß die zu dem genannten Zwecke von Naumann vorgeschlagenen Apparate: a) „Stößer“ zum Durchmischen der Milch, b) numerierte Blechzylinder zur Milchprobenahme, c) Kästen zur Aufnahme der Blechzylinder und d) Selbstfüllpipette zur Einfüllung der Proben in die Wollnyschen Fläschchen von den Firmen Harnisch & Körner in Halle a. S. (Große Brauhausstr. 16) und Franz Hugershoff in Leipzig (Karolinenstr. 13) bezogen werden können.

Wenn mehrere Einzelproben innerhalb eines längeren Zeitraumes entnommen und zu einer Durchschnittsprobe vereinigt werden sollen, empfiehlt Naumann die Verwendung einer Haltbarmachungsflüssigkeit, welche in der Weise hergestellt wird, daß zu 70 g umkristallisiertem und gereinigtem Kaliumbichromat 312,5 ccm konzentriertes Ammoniak und 1000 ccm Wasser gegeben werden. Von dieser Haltbarmachungsflüssigkeit werden in jedes Wollnysche Fläschchen 12 Tropfen gegeben; nach dem Einfüllen einer jeden Teilprobe wird das Fläschchen gehörig durchgeschüttelt. H. Tiemann[1]) hält eine Haltbarmachung nicht für erforderlich; S. Hals und H. Gregg[2]) dagegen fanden ohne Anwendung des Frischhaltungsmittels etwas zu niedrige Ergebnisse.

2. War die Milchprobe (gemäß der vorstehenden Vorschrift) haltbar gemacht, so ist vor dem Zusatze der Lauge zunächst mit 12 Tropfen konzentrierter Essigsäure anzusäuern und das gut verschlossene Wollnysche Fläschchen 1—2 Minuten in dem Schüttelwerke (vergl. No. 4) zu schütteln.

3. Die kupferoxydhaltige Lauge wird in folgender Weise hergestellt: 800 g Kalihydrat (in Stangen) werden in wenig Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit 600 g Glyzerin gemischt und dazu 200 g gepulvertes Kupferoxydhydrat (zu beziehen von Th. Schuchardt in Görlitz) gegeben. Diese Mischung wird auf 3 Liter aufgefüllt. Nach 3—4 Tagen ist die Lauge, nachdem sie in der Zwischenzeit gehörig durchgemischt ist und nicht mehr schäumt, für den Gebrauch fertig. Durch den Zusatz von Kupferoxydhydrat soll bewirkt werden, daß im Refraktometer die Grenze zwischen dem hellen und dem dunklen Teile schärfer hervortritt.

4. Das für diese Zwecke besonders eingerichtete Schüttelwerk kann durch Wasser, Dampf oder Elektrizität betrieben werden; es kann von den unter 1 genannten Firmen bezogen werden.

5. Viermaliges Schütteln des Äthers mit jedesmal erneuten Mengen von Wasser gibt einen für die Untersuchung brauchbaren Äther.

6. Es kann hierzu unter anderen die Gerbersche Zentrifuge verwendet werden. Die Fläschchen werden in die Zentrifuge so eingelegt, daß die Stopfen dem Mittelpunkte am nächsten zu liegen kommen. Dauer und Umdrehungsgeschwindigkeit können dieselben sein, wie man sie bei der Gerberschen Acidbutyrometrie anwendet.

7. Das Wollnysche Milchfett-Refraktometer gleicht äußerlich vollkommen dem Wollnyschen Butter-Refraktometer und sei bezüglich seiner allgemeinen Einrichtung auf dieses verwiesen. Es wird ebenfalls von der Firma Karl Zeiß in Jena hergestellt. Vom Butter-Refraktometer unterscheidet es sich im wesentlichen nur durch seine abweichende Skala, ein abweichendes Thermometer und den neben der das Thermometer haltenden Hülse mündenden, nach außen hin etwas erweiterten Kanal, durch den die zu prüfende Ätherfettlösung zwischen die beiden Prismenflächen gebracht wird.

Die Skala des Milchfett-Refraktometers ist so eingerichtet, daß der Brechungsindex für den Skalenteil 0 gleich ist dem Brechungsindex (1,3332) für destilliertes Wasser bei 17,5° und der Brechungsindex für den Skalenteil 100 genau übereinstimmt mit dem Brechungsindex (1,4220) für den Skalenteil 0 des Butter-Refraktometers. Die angegebenen Brechungsindices gelten nur für Natriumlicht. Die Messung kann aber auch bei Tages- oder Lampenlicht vorgenommen werden. Die Prismen sind so eingerichtet, daß bei Tages- oder Lampenlicht die Grenzlinie für eine Ätherfettlösung nach Wollny-Naumann bei einer Milch mit mittlerem Fettgehalt farblos erscheint. Für Ätherfettlösung von höherem

[1]) Milch-Ztg. 1895, **24**, 716.
[2]) Ebenda 1902, **31**, 433.

oder geringerem Fettgehalt besitzt die Grenzlinie einen blauen bezw. einen roten Saum. Erscheint der Farbstreifen hier und bei anderen Flüssigkeiten für eine genaue Ortsbestimmung der Grenzlinie zu breit, so ist eine Natriumflamme zu verwenden.

Das Thermometer (Fig. 255) ist so eingerichtet, daß darauf die Temperatur 17,5° mit 0 bezeichnet ist und ferner darauf die Anzahl Zehntel Skalenteile verzeichnet sind, welche der im Fernrohre abgelesenen Refraktometerzahl bei höherer Temperatur hinzuzuzählen bezw. bei niedrigerer Temperatur davon abzuziehen sind, um die der Temperatur von genau 17,5° entsprechende Refraktion zu erhalten. Wäre z. B. in dem Fernrohr die Refraktometerzahl 52,0 abgelesen und zeigte das Thermometer den in der Fig. 255 angegebenen Stand, so wäre die Refraktometerzahl bei 17,5° 52,0 + 0,8 = 52,8.

8. Beträgt die Beobachtungstemperatur nicht genau 17,5°, so ist die Refraktometerzahl in der unter No. 7 Absatz 3 angegebenen Weise zu korrigieren.

9. Die Refraktometer-Skala ist richtig justiert, wenn destilliertes Wasser in dem mit größter Sorgfalt gereinigten Refraktometer bei 17,5° die Refraktion 0 (den Nullpunkt der Skala) anzeigt. Um sich selbst von Zeit zu Zeit von der richtigen Justierung des Refraktometers zu überzeugen, gibt man mittels eines Glasröhrchens etwas destilliertes Wasser von 17,5° durch die Spaltöffnung auf die vorher angehauchten Prismenflächen. Nach richtiger Einstellung des Beobachtungsspiegels beobachtet man durch das Fernrohr, ob die Schattengrenze im Refraktometer bei Beleuchtung mit Natriumlicht auf den Skalenteil 0 einsteht.



Fig. 255. Thermometer zum Milch-Refraktometer. Nach Wollny.

Man öffnet dann die beiden Prismen durch Drehen des Keilverschlusses, reinigt sie mittels eines weichen Tuches, schließt die Prismen wieder und gibt dann mit einem neuen Röhrchen eine genügende Äthermenge durch die Spaltöffnung auf die Prismenflächen. Der hierzu verwendete Äther ist der wassergesättigte Äther, den man nach No. 5 erhalten und mit dem man auch die zu untersuchenden Proben angesetzt hat. Während man durch das Fernrohr die Brechung des Lichtes beobachtet, regelt man den Stand des Schattens mittels der Mikrometerschraube in der Weise, daß er genau mit einem ganzen Skalenteile abschließt, d. h. zwischen Skalenteil und Schattengrenze darf sich kein heller Zwischenraum befinden, sondern beide müssen sich gerade decken. Man stellt also auf die Grenzlinie des dunklen Teiles ein, ohne sich durch die zuweilen vor ihr auftretenden feinen Linien beirren zu lassen. Zu den abgelesenen Zahlen addiert man die Zehntel, welche sich auf der Trommel der Mikrometerschraube befinden und durch einen Zeiger angegeben werden. Ist auf diese Weise der Skalenteil 20,6 erreicht, so ist das Refraktometer richtig justiert. Diese Vorversuche nehmen vielleicht eine Zeit von 1—2 Minuten in Anspruch und sind der Sicherheit halber nie zu unterlassen.

10. Die Reinigung der Prismen von den Ätherfettlösungen geschieht am besten durch ein weiches Tuch, worauf man durch ein zweites weiches Flanelltuch die letzten Fettspuren entfernt.

11. Naumann empfiehlt beiderseits abgeschmolzene Glasröhrchen (aus hartem Glase) von 15 cm Länge und 3 mm lichter Weite. Selbstverständlich ist für jede Ätherfettlösung ein anderes Glasröhrchen zu verwenden.

12. Die Schattengrenze muß tief dunkelblau und scharf abgrenzend gegen die helle linke Fläche sein. Ein fehlerhaftes Arbeiten, so z. B. Aufnahme von der trüben Ausscheidung, welche sich unterhalb der klaren Ätherfettschicht in den fertig vorbereiteten Proben vorfindet und Aufbringen derselben auf die Prismenflächen, oder nicht sorgfältiges Reinigen der Prismenflächen, bewirkt ein dunkles, verschwommenes Bild, welches natürlich nicht zur Ablesung geeignet ist und zu falschen Ergebnissen führt. Die Untersuchung einer solchen Probe ist sofort zu wiederholen; sie gibt nach Abstellung des Fehlers ein klares Bild und somit eine richtige Zahl. Ein längeres Offenstehenlassen der nochmals zu untersuchenden Probe muß dabei tunlichst vermieden werden.

13. Vergl. No. 7 Absatz 3.

14. Die aus der von Naumann abgeänderten Wollnyschen Tabelle ermittelten Fettprozente stimmen mit denen der alten Soxhletschen Tabelle genau überein.

S. Hals und H. Gregg[1]) erhielten nach der ursprünglichen Wollnyschen Vorschrift[2]) im großen und ganzen recht genaue Ergebnisse; bei Vollmilch fanden sie (gegenüber dem Adamsschen Verfahren) etwas zu niedrige Werte, bei Magermilch bezw. überhaupt fettarmer Milch stimmten die Ergebnisse fast vollständig genau überein. Die Naumannsche Vorschrift gibt nach diesen Autoren bei Vollmilch befriedigende, im allgemeinen etwas höhere (bis + 0,09 %) Werte, bei Magermilch bezw. fettarmen Milchen überhaupt sind dagegen die Werte ungenau (bis 0,13 % zu hoch). Durch die Schwankungen in dem Lichtbrechungsvermögen des Butterfettes selbst (39,2—43,0 Refraktometer-Grade bei 45°) können nach Hals und Gregg Unterschiede bis 0,12 % hervorgerufen werden. Ebenso können in 3—5 Wochen alten, haltbar gemachten Proben die Ergebnisse nach Wollny bis 0,14 % und nach Naumann bis zu 0,15 % zu niedrig ausfallen.

Während Hals und Gregg die refraktometrische Fettbestimmung als zwar hinreichend genau für praktische Zwecke, aber für Massenuntersuchungen für umständlicher halten als die butyrometrische (Gerber usw.), ist nach Naumann und Tiemann[3]) das Verfahren bei Massenuntersuchungen für wissenschaftliche und praktische Zwecke vorzüglich geeignet.

e) Verfahren zur annähernden Bestimmung des Fettes.

Aus der großen Zahl der Verfahren, welche gestatten, den Fettgehalt verhältnismäßig einfach, aber meist nur annähernd zu bestimmen, seien folgende hervorgehoben:

α) Das Laktobutyrometer von Marchand (verbessert von Salleron, sowie von Tollens und Schmidt).[4]) Das Laktobutyrometer (Fig. 256) besteht aus einer engen Glasröhre, welche von 0—30 ccm in je 10 ccm geteilt ist. Der Teil der Röhre zwischen 20 und 30 ist wiederum in $^1/_{10}$ ccm geteilt. Man füllt in dieselbe nach tüchtigem Mischen der zu untersuchenden Milch bis zum Teilstrich 10 (also 10 ccm, in der Figur bis L) Milch, dann entweder einige Tropfen (2—3) Natronlauge (Marchand) oder 3—5 Tropfen Essigsäure (Tollens und Schmidt) und bis zum 20. Teilstrich (oder E) 10 ccm Äther. Jetzt wird gehörig und so lange geschüttelt, bis das Ganze eine gleichmäßige Masse bildet und der Äther nach einigem Stehen sich nicht mehr von der Milch trennt. Nach gehörigem Schütteln mit Äther werden 10 ccm Alkohol (90—92° Tr.) bis zum Teilstrich 30 (oder A) zugesetzt und abermals geschüttelt. Durch den Zusatz von Alkohol wird das Fett wiederum aus der ätherischen Lösung ausgeschieden und sammelt sich, wenn jetzt die Glasröhre in den mit Wasser von 40° gefüllten Blechzylinder gesetzt wird, in kurzer Zeit als flüssige, ätherhaltige Ölschicht über der Flüssigkeitsmasse an. Letztere besteht aus einer klaren Flüssigkeit und ausgeschiedenem, geronnenem Kasein,

---

[1]) Milch-Ztg. 1902, **31**, 433.

[2]) Die ursprüngliche Wollnysche Vorschrift ist nach Hals und Gregg folgende: 20 ccm Milch mit 1 Tropfen Konservierungsflüssigkeit (238 g Kupferchlorid in 1 Liter) werden mit 3 Tropfen Eisessig versetzt, auf 17,5° gebracht und 2—3 Minuten im Schüttelapparate geschüttelt. Darauf wird 1 ccm kupferoxydhaltige Lauge (500 ccm Kalilauge [aus gleichen Gewichtsteilen Wasser und gereinigtem Kalihydrat], 250 ccm Wasser, 250 ccm Glyzerin und 100 g Kupferkarbonat) zugesetzt, die Flüssigkeit wieder auf 17,5° gebracht, mit 4 ccm wassergesättigtem Äther (17,5°) versetzt, 15 Minuten geschüttelt und darauf zentrifugiert.

Die Tiemannsche Vorschrift (Milch-Ztg. 1895, **24**, 178), nach welcher an der milchwirtschaftlichen Versuchsstation Kiel gearbeitet wurde, weicht von dieser Vorschrift etwas ab.

[3]) Bericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen zu Wreschen 1902/03, S. 2.

[4]) Journ. f. Landwirtschaft 1878, **36**, 361.

das sich unten am Boden ansammelt. Aus der Höhe der Öl- (bezw. Fett-) Schicht, die man in $^1/_{10}$ ccm an der kalibrierten Glasröhre einfach abliest, ermißt man den Fettgehalt. B. Tollens und Fr. Schmidt haben eine Tabelle entworfen, welche die den abgeschiedenen und abgelesenen $^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung entsprechenden Fettprozente (in 100 ccm Milch) direkt angibt. Diese Tabelle befindet sich am Schluß unter Hilfstabellen No. XII c.

β) Sonstige Verfahren, welche auf der Behandlung der Milch mit Chemikalien beruhen und bei denen die abgeschiedene Fettschicht gemessen wird. Von diesen seien folgende erwähnt:

Das Alkali-Cremometer von Quesneville[1]) beruht auf der Aufrahmung der Milch unter Zusatz von Alkalilauge und Erwärmen; Short[2]) erwärmt die Milch mit Alkali, bis alles Fett verseift ist, scheidet dann die Fettsäuren durch Schwefelsäure ab und mißt diese abgeschiedene Schicht Fettsäuren.

G. E. Patrik[3]) kocht die Milch in einer engen Röhre mit einem Gemisch von 9 Volumen reiner 90%-iger Essigsäure, 5 Volumen Schwefelsäure von 1,83 spezifischem

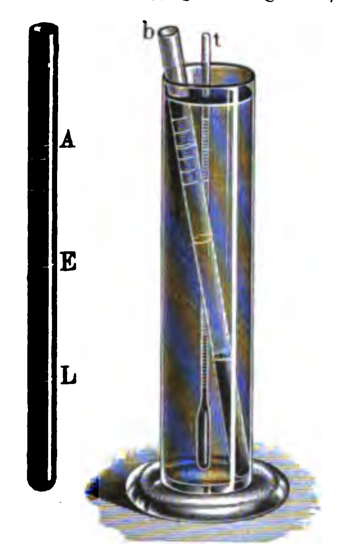


Fig. 256. Laktobutyrometer.



Fig. 257. Cremometer von Chevallier.

Gewicht, 2 Volumen Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und so viel Glaubersalz, als sich in dem Säuregemisch lösen will. Alle Bestandteile der Milch lösen sich bis auf das Fett; dieses schwimmt auf der Flüssigkeit und wird dessen Menge an einer an der Glasröhre angebrachten Skala abgelesen.

Nahm[4]) scheidet ebenfalls in einer Glasröhre, die im oberen engeren Teil kalibriert ist, aus 20 ccm Milch durch Zusatz einer Flüssigkeit (wesentlich Alkalilauge) und unter Erhitzen in einem Wasserbade das Fett ab und liest die Menge an dem kalibrierten Teil der Glasröhre ab. Letztere ist für den Zweck unten mit einem Gummiboden versehen, welcher gestattet, durch Pressen den unteren Meniskus der Fettschicht auf Null einzustellen. E. Fouard[5]) hat das Nahmsche Verfahren etwas abgeändert; er schüttelt 20 ccm Milch

[1]) Milch-Ztg. 1885, **14**, 289.

[2]) Vergl. O. Reitmair in Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 288.

[3]) Chem.-Ztg. 1891, **15**, Rep. 83.

[4]) Milch-Ztg. 1894, **23**, 555; 1895, **24**, 220; 1897, **26**, 793; 1899, **28**, 5.

[5]) Annal. chim. analyt. 1903, **8**, 208; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 107; vergl. auch R. Lézé, Rép. Pharm. 1901, **57**, 1; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 895.

in einem besonderen kalibrierten Prüfer mit 10 ccm einer ammoniakalischen, alkoholischen, Amylalkohol enthaltenden Kalilauge, erwärmt zeitweise im Wasserbade und liest die Höhe der Fettschicht in der kalibrierten Röhre ab.

L. Lindet[1]) erwärmt die Milch mit konzentrierter Resorzinlösung, worin sich die Eiweißstoffe lösen, und bedient sich zur Abmessung der Fettschicht kalibrierter Röhrchen, welche den Gerberschen Acidbutyrometern ähnlich sind.

γ) Das Cremometer von Chevallier. Dasselbe gibt zwar nur einen sehr rohen Ausdruck für den Rahm- und den diesem entsprechenden Fettgehalt. Da es aber noch vielfach bei der Marktkontrolle angewendet zu werden pflegt und dem Nichtchemiker auf einfache Weise wenigstens darüber Aufschluß geben kann, ob eine Milch in grober Weise gewässert oder entrahmt ist, so möge dasselbe hier auch beschrieben werden. Es ist ein Zylinder (Fig. 257, S. 467) von etwa 25 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, welcher, in 10 Teile geteilt, bis zum Nullpunkte 100 ccm Milch faßt. Der Raum von 0—50 enthält weitere Teilstriche, von denen jeder 1 ccm bedeutet. Man füllt diesen Zylinder bis zum Nullpunkt mit der gut gemischten Milch und läßt dieselbe bei Kellertemperatur 24 Stunden stehen, worauf man nachsieht, wie viel Raumteile Rahm sich oben gebildet haben. Gute Vollmilch soll eine Rahmschicht von 10—14 % bilden; halb abgerahmte Milch soll 6—8 % haben.

Von Wichtigkeit ist es ferner, die im Cremometer zurückbleibende abgerahmte Milch auf ihr spezifisches Gewicht zu untersuchen, um durch Vergleichung desselben mit dem der ursprünglichen Milch unter Berücksichtigung der gewonnenen Rahmschicht einen gewissen Anhaltspunkt dafür zu erhalten, ob die Milch ursprünglich rein oder mit Wasser oder abgerahmter Milch versetzt war. Die reiner Vollmilch entsprechende abgerahmte Milch muß ein um 0,002—0,0035 höheres spezifisches Gewicht oder 2—3½ Laktodensimetergrade mehr zeigen, als die ursprüngliche Milch. Hat die abgerahmte Milch nicht um so viel höhere Grade und liegt der Rahmgehalt der ursprünglichen Milch zwischen 8—10 %, so kann der Milch vorher bereits halb abgerahmte Milch zugesetzt sein. Zeigt die abgerahmte Milch aber ein nur um 0,0015—0,002 höheres spezifisches Gewicht oder 1,5—2,0° mehr als die ursprüngliche Milch, und liegt der Rahmgehalt unter 6 oder zwischen 6—8 %, so ist ein Zusatz von ganz abgerahmter Milch anzunehmen. Ist das spezifische Gewicht der abgerahmten Milch fast gleich (1° Differenz) der ursprünglichen Milch und bildet sich nur eine geringe Rahmschicht, so ist letztere nicht nur teilweise abgerahmt gewesen, sondern hat auch einen Zusatz von Wasser erfahren.

Eine ähnliche Messung der Höhe der Rahmschicht wie beim Cremometer erfolgt auch bei dem Bergschen Laktoskop,[2]) bei dem aber die Abscheidung des Rahms mittels Zentrifugalkraft erfolgt.

δ) Optische Milchprüfungsapparate. Es sind in früherer Zeit eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, um auf optischem Wege, d. h. durch Untersuchung der Lichtdurchlässigkeit usw. der Milch, einen Anhalt über die Beschaffenheit der Milch zu erhalten. Man kann nach diesen Verfahren nur sehr grobe Verfälschungen der Milch erkennen; sobald es sich aber nur um einigermaßen genaue Untersuchungen handelt, lassen sie vollständig im Stiche. Diese Verfahren können daher nur für Kleinkonsumenten, für Bäckereien oder auch für Haushaltungen, wo man sich in schnellster und einfachster Weise über eine annähernde Beschaffenheit der Milch Rechenschaft geben will, in Betracht kommen. Die verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren gründen sich darauf, daß die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr Fettkügelchen sie enthält, dagegen um so durchsichtiger, je mehr diese durch Abrahmen entfernt, bezw. je mehr sie durch Zusatz von Wasser verteilt sind. Auf diesem Grundsatz beruht z. B. das Fesersche Laktoskop. Dasselbe besteht aus einem zylindrischen Gefäß, in dessen verjüngten Boden ein

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1900, [6], **11**, 368; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, **3**, 644.

[2]) Vergl. Milch-Ztg. 1899, 28, 183 u. 1902, **31**, 825.

Milchglaskonus eingeschmolzen ist. Man mißt 4 ccm Milch ab, gießt dieselben in den Zylinder und setzt unter fortwährendem Schütteln so viel Wasser zu, bis die auf dem Milchglaskonus angebrachten 5 schwarzen Striche eben zu erkennen sind. Die in gleicher Höhe mit der Flüssigkeitssäule befindliche Zahl am Instrument entspricht direkt den vorhandenen Fettprozenten. Sind die Striche bei einem Wasserzusatz bis $2^1/_2$ deutlich zu erkennen, so ist die Milch verdächtig und der chemischen Prüfung zu unterwerfen. — Auf demselben Grundsatz beruht auch der neuerdings aufgetauchte Magermilchprüfer von Alexander Bernstein.[1])

Die sonstigen optischen Milchprüfungsapparate, das Laktoskop von Donné, Vogel, Trommer-Vogel, Seidlitz, Reischauer, der optische Milchprüfer von Gebr. Mittelstraß in Magdeburg, der Milchspiegel von Heusner usw. seien hier nur erwähnt.

3. Bestimmung der Trockensubstanz bezw. des Wassers.

Der Gehalt an Trockensubstanz bezw. Wasser wird ermittelt, indem man 10—12 g der gut durchgemischten Milch in einer mit etwa 15 g gewaschenem, ausgeglühtem Seesande oder einer entsprechenden Menge ausgeglühtem Bimssteinpulver beschickten, vorher gewogenen Platinschale unter häufigem Umrühren im Wasserbade bis zur Trockne verdampft und im Lufttrockenschrank bei 105° bis zur Beständigkeit des Gewichtes trocknet. Statt der Platinschale mit Sand oder Bimssteinpulver kann man sich auch der flachen Soxhletschen Nickelschalen (ohne Zusatz eines Trockenmittels) und statt des Lufttrockenschrankes des Soxhletschen Trockenschrankes mit Glyzerinfüllung bedienen. Jedoch empfiehlt es sich hierbei, nur 5—10 g Milch zu verwenden.

Nach H. Lührig[2]) erhält man durch Trocknen bei 105° im Soxhletschen Trockenschranke im Mittel etwa 0,12—0,15 % Trockensubstanz weniger als nach 3—4-stündigem Trocknen im Wassertrockenschranke.

Es ist bei der größten Sorgfalt nicht zu vermeiden, daß die eingetrocknete Milch, besonders wenn sie sauer ist, eine gelbe oder braune Farbe annimmt, jedenfalls ein Zeichen, daß eine gewisse Zersetzung stattgefunden hat. Um diesen Fehler zu vermeiden, stellt man wohl die auf dem Wasserbade nahezu eingetrocknete Milch auf eine Schale mit erwärmtem Sand und bringt beides unter den Rezipienten einer Luftpumpe.

Über die Berechnung des Trockensubstanzgehaltes aus dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalte vergl. weiter unten unter No. 16.

Nach A. Reinsch und H. Lührig[3]) liefert diese Berechnung der Trockensubstanz zuverlässigere Ergebnisse als die direkte Bestimmung, da die Trockensubstanz von Tag zu Tag eine beträchtliche Abnahme erfährt. Nur die unmittelbar nach der Gewinnung der Milch bestimmten Trockensubstanzgehalte stimmen gut mit den berechneten überein. Bis zum Zeitpunkt des Gerinnens der Milch können diese Differenzen 0,22—1,04 % betragen. Auch Vieth hat bereits früher auf diese Abnahme des Trockensubstanzgehaltes hingewiesen. Er fand nach 48 Stunden in bei 10—15° aufbewahrter Milch eine Abnahme von 0,30 % und in bei 19—21° aufbewahrter eine solche von 0,78 %.

[1]) Milch-Ztg. 1903, **32**, 37; vergl. auch daselbst 434 und Molkerei-Ztg. Berlin 1903, **13**, 505; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 400 u. 401. — Der Apparat wird hergestellt von der Firma Göran Lantesson vorm. Th. Oehlenschläger & Co., Berlin, Jägerstr. 63.

[2]) Milch-Ztg. 1900, **29**, 75.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, **3**, 521.

4. Bestimmung des Stickstoffs und der Stickstoffverbindungen.

a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs. 15—20 g Milch werden direkt in einem Kolben mit 20 ccm Schwefelsäure nach Kjeldahls Verfahren versetzt, erst im Wasserbade oder über kleiner Flamme erhitzt und, wenn das Wasser verdunstet ist, weiter nach Kjeldahl (S. 138) verbrannt. Oder man trocknet die Milch unter Zusatz von etwas Gips im Kolben ein und setzt dann die Schwefelsäure hinzu.

Für die Berechnung des Gesamt-Stickstoffs auf Stickstoff-Substanz empfiehlt es sich, nicht den sonst üblichen Faktor 6,25 zu wählen, sondern, da das Kasein nur 15,7—15,8 % und nicht 16 % Stickstoff enthält, nach dem Vorschlage von J. Munk bei Frauenmilch den Faktor 6,34 und bei Kuhmilch den Faktor 6,37.

b) Bestimmung der Gesamt-Eiweifsstoffe der Milch nach Ritthausen. 25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Fehlingscher Kupferlösung (34,63 g Kupfersulfat in 500 ccm) und weiter mit 6,5—7,5 ccm einer Lösung von Kalilauge oder Natronlauge versetzt, welche 14,2 g Kalihydrat oder 10,2 g Natronhydrat in 1 l enthält. — 10 ccm der letzteren entsprechen allerdings 10 ccm der Kupferlösung, d. h. fällen diese eben aus, indes genügt ein Zusatz von 6,5—7,5 ccm Kali- oder Natronlauge, weil die Milch Triphosphat und freies Alkali enthält. — Die Flüssigkeit muß nach dem Absetzen des Niederschlages noch ganz schwach sauer oder neutral, keinesfalls aber darf sie alkalisch reagieren; beim geringsten Überschuß von Alkali bleibt die Flüssigkeit trübe. Die letztere wird, wenn sie klar geworden ist, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, der Niederschlag einigemal mit Wasser dekantiert, dann aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Äther entfettet, nach dem Trocknen gewogen und verascht oder der Niederschlag wird samt dem Filter[1]) nach Kjeldahl verbrannt. Aus dem gefundenen Stickstoff (d. h. Gesamt-Stickstoff — Filter-Stickstoff) berechnet man die Stickstoffsubstanz durch Multiplikation mit 6,34 bezw. 6,37.

Den Gehalt an stickstoffhaltigen Nichteiweißstoffen erfährt man durch Eindampfen des Filtrats in Hoffmeisterschen Glasschälchen und Verbrennen des samt Schälchen zerstoßenen Rückstandes nach Kjeldahl.

J. Munk schlägt zum Fällen der Eiweißstoffe Gerbsäure vor.

5. Bestimmung des Milchzuckers.

a) Gewichtsanalytisch nach A. Scheibe.[2]) „25 ccm Milch, verdünnt mit 400 ccm Wasser, werden mit 10 ccm der als Bestandteil der Fehlingschen Lösung vorrätig gehaltenen Kupfersulfatlösung (69,28 g im Liter), dann mit 3,5—4,0 ccm N.-Natronlauge, darauf mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Fluornatrium[2]) versetzt, nach halbstündigem Stehen zu 500 ccm aufgefüllt und 100 ccm des Filtrats mit 50 ccm Fehlingscher Lösung in einer tiefen Porzellanschale 6 Minuten lang im Sieden erhalten. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird in einem Asbestfilterrohre gesammelt, im Wasserstoffstrome reduziert und die entsprechende Milchzuckermenge aus der von Soxhlet angegebenen Tabelle (vergl. Tabelle VIII am Schlusse) berechnet."

---

[1]) Das Filter darf alsdann nicht getrocknet werden.

[2]) Nach A. Scheibe (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1901, **40**, 1) ist für eine genaue gewichtsanalytische Milchzucker-Bestimmung die Entfernung der gelösten Kalksalze erforderlich, da durch die Gegenwart dieser 0,07—0,11 % Milchzucker weniger gefunden wurden, als nach ihrer Ausfällung durch Fluornatrium. Eine Berücksichtigung des Volumens des Niederschlages der Eiweißkörper und des Fettes ist nicht erforderlich, da bei der 20-fachen Verdünnung dadurch nur Fehler von + 0,01 bis + 0,02 % bedingt werden.

Man kann das Kupferoxydul auch ebenso zweckmäßig durch einen Goochschen Porzellantiegel abfiltrieren und das Kupferoxydul durch Multiplikation mit 0,888 auf Kupfer umrechnen und dann der Soxhletschen Tabelle sich bedienen.

Die Bestimmung des Milchzuckers kann natürlich auch volumetrisch nach Soxhlet[1]) mit Fehlingscher oder Sachssescher Lösung erfolgen.

b) Polarimetrisch nach A. Scheibe.[2]) „75 ccm Milch werden mit 7,5 ccm einer 20 Gew.-$^0/_0$-igen Schwefelsäure und 7,5 ccm einer Quecksilberlösung versetzt, die wie folgt bereitet wird: 40 g Jodkalium werden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 55 g Quecksilberjodid geschüttelt, zu 500 ccm aufgefüllt und von ungelöst gebliebenem Quecksilberjodid abfiltriert. Nach dem Auffüllen der mit den Klärflüssigkeiten versetzten Milch zu 100 ccm wird das Filtrat im 400 mm-Rohre bei 17,5^0 polarisiert. Bei Benutzung des Halbschatten-Apparates mit doppelter Quarzkeil-Kompensation von Schmidt und Hänsch ist 1 Saccharimeter-Grad auf 0,16428 g[3]) Milchzucker in 100 ccm Lösung umzurechnen. Bei Polarisationsapparaten mit Kreisteilung und Natriumlicht ist bei 20^0 zu polarisieren und 1^0 im 400 mm-Rohr = 0,4759 g[3]) Milchzucker in 100 ccm zu setzen."

Zur Beseitigung des durch das Volumen des Niederschlages hervorgerufenen Fehlers ist nach A. Scheibe bei Vollmilch (mit 2,8—4,7 $^0/_0$ Fettgehalt) der gefundene Milchzuckergehalt mit 0,94 und bei Magermilch mit 0,97 zu multiplizieren.

Bei Rahm und Kolostrummilch ist das Volumen des Niederschlages jedesmal zu ermitteln. Hierfür hat A. Scheibe ein besonderes Verfahren angegeben, auf das hier verwiesen sei.

Wenn in der vorstehenden Weise verfahren wird, geben nach A. Scheibe die gewichtsanalytische und die polarimetrische Bestimmung vollkommen übereinstimmende Werte. Die entgegengesetzten Angaben von Schmoeger,[4]) Béchamp,[5]) v. Raumer und Spaeth[6]) sind nach Scheibe irrig.

Bei der polarimetrischen Milchzucker-Bestimmung ist, wie A. Scheibe und Svoboda[7]) gefunden haben, die Anwendung von Bleiessig zur Ausfällung und Klärung unzulässig und die fehlerhaften Befunde früherer Untersuchungen sind teils auf die Anwendung von Bleiessig und die Vernachlässigung des Volumens des Niederschlages bei der polarimetrischen Bestimmung, teils auf die unrichtige Ausführung des gewichtsanalytischen Verfahrens zurückzuführen. Für das Vorhandensein des die Unterschiede angeblich herbeiführenden dextrinartigen Kohlenhydrates liegen keine Beweise vor.

6. Bestimmung der Mineralstoffe.

20—30 g Milch werden nach Fleischmann unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet und dann über freier Flamme langsam verkohlt. Nachdem man den verkohlten Rückstand mit Wasser ausgezogen hat, brennt man den Rückstand vollständig weiß, bringt die Schale auf das Wasserbad, setzt den wässerigen Auszug nach und nach zu, verdampft, glüht gelinde und wägt nach dem Erkalten.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. [2], **21**, 227 u. 300.
2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1901, **40**, 1.
3) Nach Landolt, Das optische Drehungsvermögen usw. 1898, 445.
4) Bericht über die Tätigkeit des Milchw. Instit. Proskau 1883/4, 22.
5) Chem.-Ztg. 1891, **15**, 1126, 1319.
6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 70.
7) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1896, **46**, Heft 481.

7. Bestimmung des Säuregehaltes.

a) Bestimmung der Gesamtsäure. *α*) Verfahren von Soxhlet und Henkel. 50 ccm Milch werden nach Soxhlet und Henkel mit 2 ccm einer 2 %-igen Lösung von Phenolphthalein in Alkohol versetzt und darauf mit $^1/_4$ N.-Natronlauge titriert, bis eine eben bemerkbare Rötlichfärbung eintritt. Die verbrauchte Anzahl ccm Natronlauge ergibt die Säuregrade. Dieses Verfahren muss genau innegehalten werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten; besonders darf nicht mit Wasser verdünnt werden.

Frische Kuhmilch zeigt 2—4 Säuregrade; Milch, welche beim Kochen gerinnt, 5,5—6,5, und Milch kurz vor der freiwilligen Gerinnung in der Kälte 15 bis 16 Säuregrade.

β) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer.[1]) 10 ccm Milch werden in einem bei 30 ccm Inhalt mit einer Marke versehenen Schüttelfläschchen mit 20 ccm destilliertem (d. h. säurefreiem) Wasser, sowie mit 5 Tropfen einer 5 %-igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung versetzt und darauf aus einer in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Bürette mit $^1/_{10}$ N-Alkalilauge titriert, bis eben Rotfärbung eintritt. Die Anzahl der so zur Sättigung der Säure verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N-Alkalilauge umgerechnet auf 100 ccm Milch, also multipliziert mit 10, drücken die Säuregrade aus. Haben 10 ccm Milch zur Neutralisation 1,5 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali verbraucht, so hat die Milch 15 Säuregrade.

Frische Kuhmilch direkt nach dem Melken hat 10—18 Säuregrade, nach weiteren 6 Stunden (bei Aufbewahrung in kühlen Räumen) 14—25, nach weiteren 48 Stunden 30—100 Säuregrade. Eine Milch, welche nach diesem Verfahren 23 Säuregrade und mehr aufweist, gerinnt beim Kochen.

Das Verfahren von Thörner-Pfeiffer wird dem Soxhlet-Henkelschen vielfach vorgezogen; durch Multiplikation der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Alkalilauge mit 0,009 erhält man die entsprechende Menge Milchsäure.

b) Bestimmung der Milchsäure. Hierfür hat H. Weigmann[2]) ein Verfahren angegeben, auf das hier nur verwiesen werden kann.

c) Bestimmung der Zitronensäure. Nach v. Soxhlet und Henkel[3]) enthält die Kuhmilch und nach A. Scheibe[4]) enthalten auch Ziegenmilch und Frauenmilch als regelmäßigen Bestandteil Zitronensäure. Nach dem verbesserten Bestimmungsverfahren von A. Scheibe, auf das hier nur verwiesen werden kann, wurden in Kuhmilch 1,7—2,0 g, in Ziegenmilch 1,0—1,5 g und in Frauenmilch 0,54 g Zitronensäure im Liter gefunden.

d) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubationsstadiums. Soxhlet nennt die Zeitdauer, welche vom Melken bis zum Eintritt der Zunahme des Säuregrades verstreicht, Inkubationsstadium. Dasselbe dauert bei kuhwarmer Milch 3—8 Stunden, bei 10° dagegen 52—75 Stunden, und zwar um so länger, je reinlicher die Milch gemolken war. Nach A. Kirsten[5]) rührt das anfängliche Gleichbleiben des Säuregrades daher, daß gleichzeitig soviel freie Kohlensäure entweicht, als Milchsäure neugebildet wird; er erklärt daher das Inkubationsstadium als denjenigen Zeitraum, in welchem durch die Tätigkeit der Milchsäurebakterien nur soviel Milchsäure gebildet wird, wie der beim Stehen der Milch entweichenden Kohlensäure hinsichtlich der Säurewirkung entspricht.

---

[1]) Chem.-Zeitung 1891, **15**, 1108, desgl. 1892, **16**, 1496 und 1596.

[2]) Jahresbericht der Versuchs-Station für Molkereiwesen in Kiel 1899/1900, 3—4; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 170.

[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1891, **39**, 143.

[4]) Ebenda 1891, **39**, 153.

[5]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 97.

Das von Plaut ausgearbeitete Verfahren ist folgendes:

Man bestimmt zunächst von der zu untersuchenden Milch den Säuregrad in gekochtem und in ungekochtem Zustande. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht folgendermaßen: In zwei Kölbchen von 100 ccm Inhalt werden je 25 ccm der frisch angekommenen, gut umgeschüttelten Milch gebracht und dann das eine über dem Bunsen-Brenner unter fortwährendem Drehen so lange mittels Papierhalters gehalten, bis einmaliges Aufkochen erfolgt (etwa 1 Minute), worauf das Kölbchen in kaltes Wasser gesetzt wird. Dann gibt man zum anderen Kölbchen 1 ccm 2 %-ige alkoholische Phenolphthaleinlösung, titriert mit Barytlösung (1 ccm = 5 mg SO_3) bis die Rosafärbung deutlich eingetreten ist. Nach dem Abkühlen des ersten Kölbchens wird dieses in derselben Weise titriert.

Ist diese Säurebestimmung in der frisch angekommenen Milch erfolgt, so setzt man 120 ccm derselben in Wasser von 40°, um sie auf 37° zu bringen, und dann mit Wattepfropf bedeckt in den Brutofen von 37°. Nach gewissen Zeiträumen nimmt man mit der Pipette 2 × 25 ccm heraus und titriert wieder in der gekochten und ungekochten Milch, was man nötigenfalls mehrmals wiederholt.

Plaut hat nach vielfachen derartigen Untersuchungen folgende Regeln für die Beurteilung gefunden:

Frische, reinlich gemolkene Milch hält sich mindestens 5 Stunden lang unverändert im Brutofen. Frische, unreinlich gemolkene Milch zeigt nach 4 Stunden noch keine, nach 5 Stunden schon eine beginnende Zunahme der Säuerung. Mittelreinlich gemolkene Milch, die sich noch in den ersten zwei Dritteln des Inkubationszeitraumes befindet, zeigt nach 2 Stunden gewöhnlich eine Abnahme der Säuerung in der ungekochten Probe und vollständige Säurebeständigkeit in der gekochten Probe. Nach 3½ Stunden beginnt das Steigen der Säurekurve.

Jede Milch, welche sich im letzten Drittel der Inkubation befindet, zeigt nach 2 Stunden (gekochte und ungekochte Probe) in bezug auf Säuremenge keine oder eine geringe Erhöhung gegenüber der Anfangstitrierung; nach 3 Stunden eine starke Zunahme in beiden Proben. Jede Milch, die das Inkubationsstadium überschritten hat, zeigt schon nach der ersten Stunde deutliche Säurezunahme in beiden Proben, auch bei Zimmertemperatur.

Die vorstehenden Verfahren der Prüfung der Marktmilch auf ihre Haltbarkeit bezw. ihren ökonomischen Wert kann sich selbstverständlich nur auf rohe Milch oder gewöhnliche Marktmilch erstrecken. Marktmilch, welche vorher gekocht oder auch pasteurisiert worden war, wird sich anders verhalten und namentlich stets eine Zunahme des Säuerungsgrades, eine Ausscheidung von Käse (durch ein von Bakterien erzeugtes labähnliches Ferment) oder eine Peptonisierung der Milch oder beide Erscheinungen aufweisen

e) Prüfung der Milch durch Alkohol-Zusatz. Nach G. Walck[1]) kann man sich durch allmählich gesteigerten Alkohol-Zusatz in folgender Weise ein Urteil über die Frische der Milch verschaffen: Man setzt zu 10 ccm Milch nach und nach 2,5—5,0—7,5 und 10 ccm 68 %-igen Alkohol. Hierbei bleibt eine frische Milch mit höchstens 20 Pfeifferschen Säuregraden unverändert, wenn man 10 ccm Alkohol zusetzt. Eine Milch mit über 35 Säuregraden gerinnt schon bei Zusatz von 2,5 ccm, eine solche mit 30—35 Säuregraden gerinnt bei Zusatz von 5,0 ccm, eine solche mit 25—30 Säuregraden bei Zusatz von 7,5 ccm und eine solche mit 20—25 Säuregraden bei Zusatz von 10 ccm Alkohol.

8. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch.

a) Gärprobe nach Walther und Gerber. Die so benannte Untersuchung hat den Zweck, die Milch auf ihre Haltbarkeit zu prüfen, d. h. die Zeit zu bestimmen, welche verfließt, um dieselbe zum Gerinnen zu bringen. Man hat gefunden, daß frische, gute Milch bei einer Temperatur von 45° erst nach 12 Stunden gerinnt. Eine von Natur aus kranke Milch oder solche, welche bei ungenügender Reinigung der Milchgefäße Fäulnisstoffe wie Spaltpilze in größerer Menge beigemischt enthält, gerinnt schon nach viel kürzerer Zeit.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1899, **44**, 906; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, **3**, 343.

Das für diese Untersuchung vorgeschlagene, von Dietzsch veränderte Verfahren ist folgendes:

Ein kleiner viereckiger Glaskasten mit Blechboden von der Größe eines hohen Zigarrenkistchens wird mit Wasser von 45⁰ gefüllt. Auf dem Rande des Kastens liegen durchlöcherte Blechstreifen, deren Öffnungen so groß sind, daß dieselben Reagensgläser von $2^1/_2$ cm Durchmesser fassen. Die 15 cm hohen, zuvor durch Erhitzen auf 150—160⁰ sterilisierten und mit sterilisiertem Wattepfropfen verstopften Reagensgläschen werden etwa $^3/_4$ mit der zu untersuchenden Milch gefüllt, mit dem Wattepfropfen schnell geschlossen und in das auf 45⁰ erwärmte Wasser gesenkt. Durch eine kleine Flamme hält man das Wasser des Kastens 12 Stunden lang auf 45⁰; durch zeitweiliges Nachschauen sieht man, welche Veränderung mit der Milch vor sich geht.

Ist dieselbe nach 12 Stunden nicht geronnen, so kann man von einer gesunden Beschaffenheit und Haltbarkeit der Milch überzeugt sein. Findet indes schon nach 9 Stunden ein Gerinnen statt, so ist dieselbe als verdächtig zu bezeichnen und verlangt eine wiederholte Revision.

Eine Milch, welche schon nach 6 Stunden eine Veränderung erlitten hat, einen unangenehmen Geruch zeigt, geronnen oder flockig geworden ist, Kohlensäurebläschen entwickelt usw., ist zu beanstanden, von der Käserei auszuschließen und verlangt eine aufmerksame Forschung nach der Ursache des vorzeitigen Verderbens.

Es ist einleuchtend, daß die Gärprobe nur bei einer frischen oder höchstens wenige Stunden alten Milch von Wert sein kann; denn wenn im Hochsommer eine am Abend gemolkene Milch am folgenden Morgen dieser Probe unterworfen wird, so ist so viel Zeit verflossen, dass die nicht von der Milch fernzuhaltenden Pilze sich in so großer Menge vermehrt haben, daß die Säuerung und das Gerinnen schon sehr früh eintreten müssen. Auch kann eine einmalige Probe nicht stichhaltig sein für die Beurteilung der Haltbarkeit der Milch; nur durch 3—4 Tage hintereinander angestellte Gärproben der Milch eines Viehstapels lassen sich Urteile über Tauglichkeit oder Untauglichkeit derselben für Molkerei- oder Genußzwecke gewinnen.

b) Kaseinprobe nach Schaffer. Nach Schaffer wird dieselbe folgendermaßen ausgeführt: 100 ccm Milch werden in mit Marke versehene Milchgläser gegeben, welche in ein Wasserbad von 35⁰ eintauchen. Ferner löst man eine Hansensche Labtablette (kleinste Nummer) in Wasser von 25—30⁰ und füllt auf $^1/_2$ l auf. Von dieser Lablösung werden 2 ccm jenen auf 35⁰ erwärmten 100 ccm Milch zugegeben, durch Schütteln und Umrühren gemischt und die Gläser wieder in das Wasserbad gesenkt. Darauf wird durch häufiges Nachschauen beobachtet, wann ein vollständiges Gerinnen eintritt.

Normale frische Milch gerinnt in kaum weniger als 10 und kaum mehr als 20 Minuten vollständig und gleichmäßig. Dauert die Gerinnung sehr lange oder tritt sie gar nicht ein, ist ferner das Gerinnsel ungleichmäßig klumpig oder feinflockig und die Molke milchig, so ist die Milch zum Käsen nicht brauchbar. Kolostrum- (Biestmilch) und saure Milch sollen schon nach 7—8 Minuten, dagegen räße oder salzige Milch nur teilweise oder gar nicht gerinnen (dicken). Milch von fieberkranken Tieren gerinnt nur langsam und solche von Tieren mit Euterentzündung soll flockig gerinnen.

Die Meinungen über die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Auffindung von Milchfehlern sind sehr verschieden und werden namentlich die oben angeführten Angaben über das Verhalten verschiedenartig kranker Milch als nicht immer zutreffend angezweifelt.

c) Labgärprobe nach Diethelm. Ein drittes ähnliches Verfahren ist die Labgärprobe von Diethelm. Dieselbe ist in ihrer Ausführung eine Abänderung der gewöhnlichen Gärprobe, indem der Milch in den Probegläschen einfach 2 ccm frische Labflüssigkeit (wie sie zur Kaseinprobe verwendet wird) zugesetzt werden. Die Milch gerinnt dann schon nach kurzer Zeit. Nach 12-stündigem Stehen werden die Käschen auf ihre Form und Lochung untersucht. Die zylindrischen Käschen erscheinen entweder gerade oder spiralig gewunden oder gebläht oder zerrissen, blasig und rissig. Schneidet man sie auseinander, so sind sie entweder gleichmäßig dicht oder haben ganz kleine wenige Löcher oder sind großlochig, blasig oder rissig. Manchmal haben sich gar keine Käschen gebildet, sondern die Kaseinmasse liegt als zerrissene, flockige Masse am Boden. Auch die Molke

kann eine abnorme Farbe haben und von Blasen durchsetzt sein. Gesunde, gute Milch soll ein glattes geschmeidiges Käschen, frei von Lochung, liefern. Fehlerhafte „triebige“ Milch soll dagegen Käse geben, welche hart, lederartig sind, „rissige“ Lochung besitzen und bisweilen stark aufgetrieben sind. Biestmilch gibt ein unappetitliches, stark gefärbtes Käschen.

Die Meinungen, welches von den 3 Verfahren das sicherste ist, sind sehr geteilt, doch wird allgemein der Gärprobe der Vorzug gegeben und fast sämtliche Analytiker stimmen darin überein, daß nicht alle Fehler durch ein Verfahren ausfindig gemacht werden können und daß man öfters Täuschungen ausgesetzt ist. Es wird daher empfohlen, neben der Gärprobe, wenn möglich, auch die beiden anderen Proben auszuführen. Die Erfahrungen über sämtliche Verfahren sind noch nicht ausreichend.

9. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch.

Für das Renksche[1]) Verfahren hat A. Stutzer[2]) einen Apparat angegeben, der aus einer Milchflasche, einem auf ihren Hals passenden Gummischlauch von wenigen Zentimeter Länge, einem Quetschhahn und einem ebenfalls in den Gummischlauch passenden starken Reagensglase besteht. Man befeuchtet zunächst den kleinen Gummischlauch, stülpt ihn über das Reagensrohr, setzt den Quetschhahn auf, schiebt das Ganze über die mit etwa 1 l Milch gefüllte Flasche und kehrt letztere um. Die Flasche bleibt unter Öffnen des Quetschhahnes etwa 1—2 Stunden umgekehrt stehen, bis sich der ärgste Schmutz im tiefsten Teile des Reagensglases angesammelt hat, dann schraubt man den Quetschhahn zu, stürzt die Flasche wieder in die gewöhnliche Lage, nimmt den Gummischlauch[3]) mit dem mit Schmutz gefüllten Reagensglase fort, gießt den Inhalt des letzteren in ein Becherglas oder besser in ein hohes zylindrisches Gefäß, übergießt mit Wasser und dekantiert nach dem Absetzen bis auf einen kleineren Rest, ohne den Niederschlag aufzurühren. Die Dekantation wiederholt man so oft, bis das überstehende Wasser hell und klar ist. Dann gibt man den Niederschlag auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, zieht den Rückstand mit Alkohol und Äther aus und trocknet bis zum gleichbleibenden Gewicht.

A. Beythien und P. Bohrisch[4]) verfuhren ebenso wie A. Stutzer, sammelten aber nach 2-stündigem Stehen den Schmutz nicht auf einem gewogenen Filter, sondern brachten ihn, nach schließlichem Dekantieren mit Alkohol und Äther, direkt mit etwas Alkohol in einen gewogenen Porzellantiegel.

N. Gerber verfährt ähnlich wie Stutzer, verwendet aber besondere, unten verjüngte und mit einer Skala versehene Röhrchen zur Aufnahme des Schmutzes und bestimmt das Volumen der sich absetzenden Schmutzschicht.

W. Bersch[5]) läßt die mit etwa der Hälfte Wasser verdünnte und mit Formalin versetzte Milch 24 Stunden in einem Becherglase stehen, hebert die Flüssigkeit ab, setzt Wasser hinzu und wiederholt dies etwa 8—10-mal.

E. Eichloff[6]) fand, daß bei dem Stutzerschen Verfahren durch dreistündiges Stehenlassen der Milch der vorhandene Schmutz sich nicht vollständig absetzt, daß

---

[1]) München. medic. Wochenschrift 1891, No. 6 und 7.

[2]) A. Stutzer, Die Milch als Kindernahrung usw. Bonn 1895, Verlag von Strauß.

[3]) Der Gummiverschluß wird zweckmäßig gleich nach der Abtrennung gereinigt, damit sich nicht Milchteile fest an denselben ansetzen, die sich später nur schwer entfernen lassen.

[4]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, 3, 319.

[5]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich 1898, 1, 245; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, 1, 653.

[6]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, 1, 678.

dazu vielmehr bis zu 3 Tage erforderlich seien. Er schlägt daher, ebenso wie W. Thörner und A. Schlicht, vor, den Schmutz durch Zentrifugalkraft aus der Milch auszusondern, und verfährt folgendermaßen:

300 g Milch werden in etwa 8 starkwandige Reagensgläser gebracht und in einer geeigneten Zentrifuge 5 Minuten lang bei einer Tourenzahl von 2000 in der Minute geschleudert. Alsdann hat sich sämtlicher Schmutz zu Boden gesetzt. Die auf der Oberfläche befindliche Rahmschicht wird mit Hilfe der Spritzflasche herausgespritzt und darauf, ohne den Schmutz aufzurühren, mittels eines am kürzeren Ende umgebogenen Hebers die Milch bis auf einen kleinen Rest — bis auf etwa 1 cm Entfernung vom Boden — entfernt. Darauf bringt man sämtliche Milchreste mit dem darin aufgerührten Schmutze quantitativ in eines der Reagensgläser und zentrifugiert und hebert in derselben Weise wie vorher ab. Darauf filtriert man den Schmutz durch ein gewogenes Allihnsches Röhrchen mit Asbestfilter, wäscht nach, bis das Waschwasser vollkommen klar ist, trocknet das Röhrchen bei 105° und wägt.

W. Thörner und A. Schlicht[1]) verwenden besondere Meßröhrchen, welche nur 50 ccm Milch fassen und die im unteren verjüngten Teile eine Skala haben, an der das Volumen des Schmutzes abgelesen wird.

Renk fand nach seinem Verfahren im Durchschnitt etwa 9,0—10,3 mg Schmutz im Liter. A. Beythien und P. Bohrisch fanden für Dresden nach dem von ihnen abgeänderten Stutzerschen Verfahren in 40 Proben Wintermilch (Stallfütterung) 2,7—24,6 mg, im Mittel 6,3 mg und in 39 Proben Sommermilch (Weidegang) 0—6,5 mg, im Mittel 2,6 mg Schmutz; O. Bach[2]) fand in der Milch von Mainz bei 70 Proben 3—42 mg, die im Mittel gefundene Menge war etwa 10 mg.

Nach H. Lührig und F. Wiedmann,[3]) die sich des Stutzerschen Verfahrens bedienten und 2 Stunden absitzen ließen, werden vom Kuhkot etwa 10 % als Trockensubstanz wiedergefunden.

10. Bakteriologische Untersuchung der Milch.

Bezüglich der bakteriologischen Untersuchung der Milch muß auf die Literatur verwiesen werden. Vergl. auch unter Trinkwasser.

11. Unterscheidung von erhitzter und nicht erhitzter (roher) Milch.

Infolge des in neuerer Zeit beim Auftreten von ansteckenden Krankheiten vielfach vorgeschriebenen Erhitzens der Milch hat man zahlreiche Verfahren[4]) zum Nachweise von auf etwa 70° und höher erhitzter Milch bezw. zur Unterscheidung von erhitzter und nicht erhitzter („roher") Milch vorgeschlagen, die in folgende beiden Hauptgruppen zerfallen:

a) Verfahren, die auf dem Nachweise des Albumins in dem vom Kasein befreiten Serum der Milch beruhen. Nach M. Rubner[5]) setzt man zu der Milch so lange Kochsalz unter häufigem Umschütteln hinzu, bis sich ungelöstes Kochsalz am Boden

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, **3**, 343 u. 1903, **6**, 552.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, **3**, 819. O. Bach bestimmte den Milchschmutz in einem von ihm selbst konstruierten, an den Stutzerschen sich anlehnenden Apparate.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **8**, 204.

[4]) Eine kritische Übersicht über die vorgeschlagenen Verfahren lieferte M. Siegfeld (Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 764), der wir hier z. T. folgen.

[5]) Hyg. Rundschau 1895, **5**, 1021.

des Gefäßes ansammelt, dann erwärmt man auf 30—40°, filtriert und erhitzt das licht-gelbliche Filtrat zum Kochen. Vorher gekochte Milch gibt keine oder nur eine geringe Abscheidung von Albumin; tritt letztere ein, so liegt ungekochte Milch oder ein Gemenge von gekochter und ungekochter Milch vor.

Ebenso zweckmäßig ist es nach Kirchner, die Milch auf natürliche Weise gerinnen zu lassen und das Filtrat (Serum) zur Prüfung zu verwenden. Ferner empfehlen für die Ausfällung des Kaseins v. Soxhlet verdünnte Säuren, de Jager und Faber Magnesiumsulfat.

b) Verfahren, welche auf der Wirkung der oxydierenden Fermente der nicht erhitzten (rohen) Milch beruhen. Bei dem einen Teile dieser Verfahren läßt man die Fermente unmittelbar auf gewisse, leicht oxydabele Chromogene wirken, bei dem anderen Teile findet ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd statt und wird der aus diesem durch die Fermente der Milch entwickelte Sauerstoff nachgewiesen.

Als die zuverlässigsten[1]) von den vorgeschlagenen Verfahren gelten:

α) Die Paraphenylendiamin-Reaktion. V. Storch[2]) hat eine ganze Anzahl von Verbindungen (darunter Jodkalium und Stärke, Guajakol, Hydrochinon, α-Naphtol, Paraphenylendiamin, Dimethylparaphenylendiamin, Pyrogallussäure) gefunden, die durch die oxydierenden Fermente der Milch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd gefärbt werden.

Für das beste Reagens hält V. Storch das Paraphenylendiamin,[3]) dessen Brauchbarkeit auch von anderer Seite vielfache Bestätigung gefunden hat. Man verwendet eine 2 %-ige Lösung von Paraphenylendiamin, das man sich nach M. Siegfeld[4]) durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern leicht in weißen vollkommen reinen Kristallen herstellen kann. Man löst es in heißem Wasser und bewahrt die nötigenfalls filtrierte Lösung in braunen Fläschchen an einem kühlen Orte auf; sie bleibt so etwa 2 Monate haltbar. V. Storch verwendet ferner eine 0,2 %-ige mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 1 Liter angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung, die in brauner Flasche lange Zeit haltbar ist. Nach M. Siegfeld tritt die Reaktion noch rascher und stärker mit der 1,5 %-igen offizinellen Wasserstoffsuperoxydlösung ein. Man verfährt nach V. Storch, wie folgt:

Etwa 10 ccm Milch (Rahm oder Molke) werden in einem Reagensglase mit 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tropfen Paraphenylendiaminlösung geschüttelt. Wird die Milch sofort stark indigoblau (bei Milch und Rahm) oder violett bis rotbraun (bei Molke) gefärbt, so ist sie nicht bis 78° bezw. überhaupt nicht erwärmt gewesen. Wird die Milch (Rahm) sofort oder binnen $^1/_2$ Minute hellblaugrau gefärbt, so ist sie auf 79—80° erwärmt worden; behält sie dagegen ihre weiße Farbe oder nimmt sie nur einen äußerst schwachen violett-roten Farbenton an, so ist sie über 80° erwärmt worden. Saure Milch ist vor der Prüfung mit Kalkwasser zu neutralisieren. Nach M. Siegfeld tritt die Reaktion schon bei einem Gehalt von 5 % roher Milch sofort ein. Die Farbe verblaßt frühestens erst nach

---

[1]) Die früher empfohlene Guajaktinktur hat sich nach vielfachen Versuchen als unzuverlässig erwiesen, da es nicht immer gelingt, eine wirksame Guajaklösung herzustellen.

[2]) 40-de Beretning fra den Kgl. Veterinär- og Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsög, Kjobenhavn 1898; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, **2**, 239—242.

[3]) Noch geeigneter ist zwar nach M. Siegfeld (Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 764) das Dimethyl-Paraphenylendiamin; dasselbe ist aber in der Form des salzsauren Salzes fünfmal und in Form der freien Base zwanzigmal teurer als Paraphenylendiamin; aus diesem Grunde sah auch V. Storch von dessen Verwendung ab.

[4]) Milch-Ztg. 1901, **30**, 723 u. Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 764.

mehreren Stunden. Erst nach stundenlangem Stehen auftretende Verfärbungen sind unberücksichtigt zu lassen, da sie auch bei gekochter Milch eintreten können. Bei Gegenwart von größeren Mengen Formaldehyd ist die Reaktion nach R. Eichholz[1]) nicht anwendbar. Enthält eine Milch reduzierende Stoffe (Rhodansalze, Ferrosalze), welche den Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation verwenden, so tritt nach F. Wirthle[2]) die Reaktion nicht ein, wohl aber, wenn man mehr Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt.

W. Rullmann[3]) empfiehlt, die Reaktion als Schicht-Reaktion auszuführen und hält diese für die schärfste und einfachste. Milch, welche 1 Stunde auf 68—69° erhitzt ist, gibt noch eine Reaktion, solche, welche $^1/_2$ Stunde auf 72° erhitzt ist, aber innerhalb 10 Minuten nicht mehr.

β) Die Reaktion mit Jodkalium-Stärkekleister. Du Roi und Köhler[4]) haben diese bereits von V. Storch geprüfte, aber weniger geeignet befundene Reaktion in folgender Ausführung empfohlen: Man schüttelt eine größere Menge Milch (etwa 100 ccm) mit 1 %[5]) (ursprünglich waren 2 % empfohlen) einer 1 %-igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Von der so behandelten Milch gibt man 3 ccm zu 3 ccm Jodkaliumstärkelösung — hergestellt durch Auflösen von 2—3 g Jodkalium in wenig Wasser und Zugeben dieser Lösung zu 100 ccm einer 2—3 %-igen wässerigen Stärkelösung — in ein Reagensglas und schüttelt kräftig um. Bei Gegenwart von nur 10 % roher Milch tritt sofort eine starke Blaufärbung ein; nach du Roi und Köhler lassen sich durch das Reagens noch 2 % rohe Milch in gekochter Milch nachweisen, die Reaktion tritt dann aber erst langsamer ein. Erhitzte Milch bleibt rein weiß. Wie Vollmilch verhalten sich auch Rahm, Magermilch und Molken. Bei saurer Milch muß die Hauptmenge der Säure vorher neutralisiert werden. Ein Gehalt der Milchproben an Kaliumbichromat oder Formaldehyd beeinträchtigt die Brauchbarkeit der Reaktion nicht.

Nach M. Siegfeld, der das Verfahren für recht brauchbar hält, ist die offizinelle Jodzinkstärkelösung der Jodkaliumstärkelösung vorzuziehen, da erstere haltbarer ist und auch reinere Farbentöne gibt.

12. Nachweis von Frischhaltungsmitteln.[6])

a) Natriumkarbonat. Zum sichereren Nachweis von Natriumkarbonat, von welchem bis zu 1 g wasserfreies Salz auf 1 Liter zugesetzt wird, um die Säuerung der Milch zu verdecken, werden nach A. Hilger 50 ccm Milch mit der 5-fachen Wassermenge verdünnt, erhitzt, mit wenig Alkohol zum Gerinnen gebracht und filtriert. Das auf die Hälfte eingeengte Filtrat läßt an der alkalischen Reaktion die Gegenwart von Alkalikarbonat deutlich erkennen.

Nach Soxhlet und Scheibe bestimmt man in der Milchasche quantitativ die Kohlensäure, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Asche der natürlichen Milch nicht mehr als 2 % Kohlensäure enthält.

[1]) Molkerei-Ztg. Berlin 1900, **10**, 271.
[2]) Chem.-Ztg. 1903, **27**, 432.
[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 81.
[4]) Milch-Ztg. 1902, **31**, 17 und 113.
[5]) Vergl. M. Siegfeld, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 764.
[6]) Da die Prüfung vieler Milchproben auf die verschiedenen Frischhaltungsmittel sehr zeitraubend ist, hat M. Wynter Blyth (Analyst 1901, **26**, 148; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 172) ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem zunächst untersucht wird, ob überhaupt Frischhaltungsmittel vorhanden sind. Auf dieses Verfahren, bei welchem die Milchproben auf gleichen Alkalitätsgrad und gleichen Bakteriengehalt gebracht werden, wie eine Kontrollmilch, kann hier nur verwiesen werden.

Nach P. Süß[1]) kann man noch 0,05 % Natriummono- und -bikarbonat in der Milch deutlich nachweisen, wenn man zu 100 ccm Milch 5—10 ccm Alizarinlösung hinzugibt. Die Milch nimmt alsdann eine sehr deutliche Rosafärbung an, während karbonatfreie Milch gelblich wird. Die Alizarinlösung wird durch Auflösen von 2 g Alizarin in 1 l 90 %-igem Alkohol unter gelindem Erwärmen erhalten.

b) **Salizylsäure.** Nach Ch. Girard[2]) werden 100 ccm der zu prüfenden Milch und 100 ccm Wasser von 60° mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, welcher die Salizylsäure aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Äthers wird dieselbe in Wasser aufgenommen und kann durch die bekannte Reaktion (mit einem Tropfen einer 1 %-igen Eisenchloridlösung an der violetten Färbung) nachgewiesen werden.

Nach G. Breustedt[3]) verdünnt man 25 ccm Milch mit 25 ccm Wasser und scheidet nach dem Ritthausenschen Verfahren das Kasein mit dem Fett ab, indem man 10 ccm Fehlingsche Kupfersulfatlösung und etwa 2,5 ccm N-Kalilauge so vorsichtig hinzugibt, daß die Flüssigkeit noch deutlich sauer reagiert. Man erwärmt kurze Zeit im Wasserbade und saugt das abgeschiedene Kaseinkupfer mit dem Fette ab. Das völlig klare Filtrat wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. In dem Ätherauszuge weist man nach dem Verdunsten des Äthers die Salizylsäure mit 1 %-iger Eisenchloridlösung nach. In demselben Rückstande findet sich auch die etwa vorhandene Benzoësäure.

Nach P. Süß[4]) kann man die Salizylsäure auch durch Ausziehen des nach Soxhlets Verfahren zum Nachweise von Nitraten mit Chlorcalcium hergestellten Serums mit Äther nachweisen. Über die quantitative Bestimmung vergl. die Arbeit von W. Fresenius und L. Grünhut.[5])

c) **Benzoësäure.** Nach E. Meißl[6]) werden 250—500 ccm Milch mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf ein Viertel eingedunstet und unter Zusatz von etwas Gipspulver zur Trockne verdampft; die trockne feingepulverte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4-mal mit 50 %-igem Alkohol kalt ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren alkoholischen Auszüge werden mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dieser Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten fast reine Benzoësäure, die man in wenig warmem Wasser löst und durch Zusatz von einem Tropfen Natriumazetat- und neutraler Eisenchloridlösung als einen rötlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisen erkennt. Selbstverständlich findet sich auf diese Weise auch etwa vorhandene Salizylsäure in der zu prüfenden Lösung.

Nach G. Breustedt[3]) kann man die Benzoësäure gleichzeitig mit der Salizylsäure bestimmen (vergl. unter b). Zu ihrer Erkennung löst man den Rückstand des Ätherauszuges bezw. einen Teil des aus einer größeren Milchmenge erhaltenen Ätherextraktes in 1—2 ccm Wasser, gibt 1 Tropfen 10 %-ige Eisenchloridlösung hinzu und kocht nötigenfalls einige Minuten; bei Gegenwart von Benzoësäure bilden sich braune Flocken von benzoësaurem Eisen. Ferner kann man auch den Äther-

---

[1]) Pharm. Zentralhalle 1900, **41**, 465.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1883, 22, 277.
[3]) Arch. d. Pharmacie 1899. **237**, 170.
[4]) Pharm. Zentralhalle 1900, **41**, 437.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, **38**, 292.
[6]) Ebenda 1882, **21**, 531.

rückstand mit 2 Tropfen 50 $^0/_0$-iger Ameisensäure mischen, mit Kalkmilch übersättigen, eintrocknen und den Rückstand in einem einseitig geschlossenen Rohre vorsichtig erhitzen. Bei Gegenwart von Benzoësäure macht sich ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar, auch wenn Salizylsäure zugegen ist.

d) **Borsäure.** Der qualitative Nachweis der Borsäure geschieht nach E. Meißl[1]) wie folgt: 100 ccm Milch werden mit Kalkmilch oder Soda alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Asche wird in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung von der Kohle abfiltriert und das wieder alkalisch gemachte Filtrat zur Trockne eingedampft; hierauf befeuchtet man den Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Kristallbrei mit Kurkumatinktur und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der Rückstand deutlich zinnober- bis kirschrot. (Eine etwa durch konzentrierte Salzsäure entstehende kirschrote Färbung des Kurkumafarbstoffes verschwindet auf Wasserzusatz sofort.) Die mit Kurkuma geprüfte Asche kann noch zur Flammenreaktion benutzt werden, indem man mit Methylalkohol versetzt, in einem Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Pfropfen mit Zu- und Ableitungsrohr Wasserstoff durchleitet und diesen anzündet.

Ebenso zweckmäßig dürfte es sein, die mit Soda hergestellte Asche in möglichst wenig Salzsäure zu lösen, mit der filtrierten salzsauren Lösung einen Streifen Kurkumapapier zu befeuchten und diesen auf einem Uhrglase zu trocknen. Färbt sich hierbei die benetzt gewesene Stelle des Kurkumapapieres deutlich rot und geht diese Farbe beim Befeuchten des Papieres mit Ammoniak oder Natriumkarbonat in Blauschwarz über, so ist Borsäure in der Milch vorhanden.

Nach E. H. Jenkins[2]) kann der Nachweis sogar in der Weise erfolgen, daß man 10 ccm Milch mit 7 Tropfen Salzsäure versetzt, einen Streifen empfindlichen Kurkumapapieres mit der filtrierten Flüssigkeit befeuchtet und auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade trocknet.

Die quantitative Bestimmung der Borsäure geschieht am einfachsten nach dem Verfahren von Jörgensen.[3]) Dieses Verfahren beruht auf der zuerst von J. Klein beobachteten Erscheinung, daß eine gegen Phenolphthalein neutralisierte wässerige Borsäurelösung nach dem Zusatz einer hinreichenden Menge von neutralem Glyzerin oder besser Mannit[4]) wieder saure Reaktion annimmt und daß nun durch abermalige Titration mit Alkalilauge der Gehalt an Borsäure bestimmt werden kann, wenn gleichzeitig der Wirkungswert der Lauge durch Titration einer Borsäurelösung von bekanntem Gehalt unter möglichst gleichen Mengen- und Konzentrationsverhältnissen festgestellt worden ist. Man verfährt wie folgt: 100—200 ccm Milch werden bis zur stark alkalischen Reaktion (gegen Lakmus) mit konzentrierter Natronlauge versetzt, in einer Platinschale zur Trockne verdampft, darauf verascht und die Asche mit Schwefelsäure aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird in einen 200 ccm-Kolben gebracht, zur Austreibung der etwa noch in Lösung befindlichen Kohlensäure kurze Zeit gelinde erwärmt und nach dem Abkühlen unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit kohlensäurefreier

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1882, **21**, 531.

[2]) Bericht der Landw. Versuchs-Station Connecticut 1901, 106; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 866.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 5. — Vergl. hierzu A. Beythien und H. Hempel, Über die Genauigkeit des Jörgensenschen Verfahrens zur Bestimmung der Borsäure in Fleischdauerwaren (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, 2. 842).

[4]) Vergl. K. Windisch, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1905, **9**, 641.

Natronlauge genau neutralisiert. Die Lösung wird mit kohlensäurefreiem Wasser auf 200 ccm aufgefüllt und nach dem Mischen filtriert. Zu 50 ccm des Filtrates setzt man nun 25 ccm neutrales Glyzerin oder nach K. Windisch[1]) besser 1—2 g reinen gepulverten Mannit und titriert, ohne auf einen etwa entstehenden Niederschlag (von Phosphaten) Rücksicht zu nehmen, mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge bis zur schwachen Rotfärbung. Zur scharfen Erkennung des Farbenumschlages leistet nach A. Beythien und H. Hempel ein Zusatz von neutralem Äthylalkohol gute Dienste.

Zur Feststellung des Wirkungswertes der $^1/_{10}$ N-Natronlauge gegen Borsäure stellt man eine Lösung von 2 g chemisch reiner kristallisierter Borsäure in 1 l kohlensäurefreiem Wasser her und versetzt 50 ccm dieser Lösung (= 0,1 g Borsäure H_3BO_3) unter Zugabe von Phenolphthalein als Indikator vorsichtig mit der $^1/_{10}$ N-Natronlauge bis zur schwachen Rotfärbung; darauf gibt man 25 ccm neutrales Glyzerin oder 1—2 g Mannit hinzu und titriert nun wiederum mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge bis zur schwachen Rotfärbung. Angenommen, es seien bei dieser Titration 15,80 ccm $^1/_{10}$ N-Natronlauge verbraucht, so entspricht 1 ccm 0,00633 g H_3BO_3 oder 0,00343 g B_2O_3.

Hönig und Spitz[2]) haben das Verfahren von Jörgensen etwas abgeändert. Dieses abgeänderten Verfahrens hat sich auch E. Polenske[3]) bei der Bestimmung der Borsäure in Trockenpökelfleisch bedient; es dürfte auch bei Milch brauchbar sein.

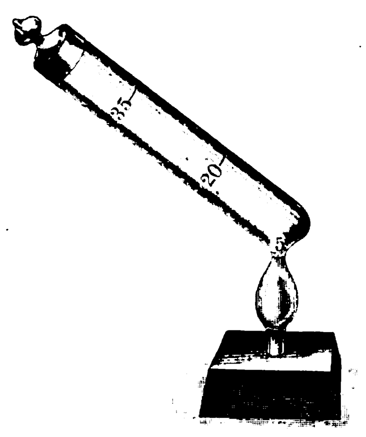


Fig. 258.

Zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Borsäuremengen empfiehlt sich das kolorimetrische Verfahren von A. Hebebrand.[4]) 50 ccm mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemachte Milch werden in einer Platinschale vollständig verascht. Die Asche wird mit 5 ccm schwach (mit 0,5 ccm Salzsäure) angesäuertem Wasser behandelt, die Lösung in ein Reagenzglas oder besser in das für diese Zwecke hergestellte Röhrchen[5]) (Fig. 258) gegeben und die Platinschale mit 15 ccm Alkohol nachgespült. Hierauf gibt man zu der Lösung 15 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,19), kühlt gehörig ab und gibt darauf genau 0,2 ccm einer 0,1 $^0/_0$-igen wässerigen Kurkuminlösung[6]) hinzu. Nach dem Umschütteln und etwa halbstündigem Stehenlassen im Dunkeln vergleicht man die eingetretene Färbung mit einer Farbenskala, welche man sich unter Anwendung bestimmter Mengen (etwa 0,2—1,2 ccm) einer 1 $^0/_0$-igen Borsäurelösung unter genauer Einhaltung der vorstehenden Arbeitsweise hergestellt hat. Ist keine Borsäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit grünlich-gelb; bei Gegenwart von Borsäure dagegen erscheint sie schwach bräunlich (0,1 mg) bis schön rosenrot (10 mg); am deutlichsten sind die

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 641.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 549.
[3]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1900, **17**, 561.
[4]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 55, 721 u. 1044.
[5]) Die Röhrchen werden hergestellt von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel.
[6]) Die Kurkuminlösungen geben reinere Farbentöne als die gewöhnlichen Kurkumatinkturen.

Unterschiede der Farbentöne bei Gegenwart von 1—5 mg Borsäure. Zur Vergleichung der Farbentöne empfiehlt es sich, die Reagenzröhrchen schräg gegen eine weiße Unterlage zu halten, was bei den hierfür besonders hergestellten Röhrchen (Fig. 258) besonders erleichtert wird, in deren unterstem Teile sich die aus dem Gemisch etwa abgeschiedenen Salze (Chlornatrium usw.) ansammeln und so die Vergleichung der Farbentöne erleichtern. A. Hebebrand fand nach diesem Verfahren auch in käuflichem Salinensalz 0,6—3,0 mg Borsäure in 100 g.

A. Partheil und J. Rose[1]) bestimmen die Borsäure durch Ausziehen der borsäurehaltigen salzsauren Lösung mittels Äthers in dem von ihnen hergestellten Perforator. Die Lösung muß frei von Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Eisen sein. Bezüglich der Ausführung dieses Verfahrens sei auf die Quelle verwiesen.

e) Fluorwasserstoffsäure. Der Nachweis kann in sinngemäßer Abänderung der Vorschrift der „Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten“ (Anlage d zum Gesetz vom 3. Juni 1900) erfolgen; man verfährt wie folgt: 100—200 ccm Milch werden in einer Platinschale mit einer hinreichenden Menge Kalkmilch alkalisch gemacht. Alsdann trocknet man ein, verascht und gibt den Rückstand nach dem Zerreiben in einen Platintiegel, befeuchtet das Pulver mit etwa drei Tropfen Wasser und fügt 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Sofort nach dem Zusatze der Schwefelsäure wird der behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellte Platintiegel mit einem großen Uhrglase bedeckt, das auf der Unterseite in bekannter Weise mit Wachs überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhüten, wird in das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt. Der Nachweis von Fluorwasserstoff ist als erbracht anzusehen, sobald das Glas sich an den beschriebenen Stellen angeätzt zeigt.

f) Formaldehyd. Für den Nachweis von Formaldehyd sind eine große Anzahl von Verfahren vorgeschlagen, die z. T. noch wenig auf ihre Zuverlässigkeit geprüft sind, z. T. auch allgemeine Reaktionen auf Aldehyde (Ketone usw.) sind und daher nicht als kennzeichnende Reaktion auf Formaldehyd angesehen werden können. Immerhin kann man sich dieser einfachen Reaktionen bedienen, um nachzuweisen, ob überhaupt Aldehyde vorhanden sind; erst beim positiven Ausfall dieser Reaktionen wird man sich des unter B α aufgeführten umständlicheren Verfahrens bedienen, welches kennzeichnend für den Formaldehyd ist.

K. Farnsteiner[2]) empfiehlt, zunächst in der Milch selbst die Hehnersche Reaktion mit Schwefelsäure (B γ) anzustellen und bei positivem Ausfall derselben von 100 ccm Milch in einem geräumigen (500—1000 ccm-) Kolben — da die Milch stark schäumt — mit vorgelegtem Kühler etwa 20—30 ccm abzudestillieren. Etwa die Hälfte des Destillates verwendet man zur Anstellung der allgemeinen Aldehydreaktionen (A) und der einen oder anderen der unter B β—δ aufgeführten Reaktionen. Wenn diese positiv ausfallen, verwendet man die zweite Hälfte des Destillates zur Anstellung der Hexamethylentetramin-Reaktion (B α), die als die zuverlässigste Formaldehyd-Reaktion angesehen wird.

A. Allgemeine Aldehyd-Reaktionen. α). Nach R. T. Thomson[3]) versetzt man die zu prüfende Lösung mit 5 Tropfen ammoniakalischer Silbernitratlösung (1 g Silbernitrat wird in 30 ccm Wasser gelöst und mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat und dann mit Wasser auf 50 ccm verdünnt) und läßt einige Stunden im Dunkeln

---

1) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 1172; 1902, **5**, 1049.
2) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **3**, 363.
3) Chem. News 1895, **71**, 247.

stehen. Bei Gegenwart von Aldehyden entsteht eine schwarze Trübung oder ein Niederschlag von metallischem Silber oder ein Silberspiegel. Je nach dem Gehalte an Aldehyd tritt die Reaktion oft erst nach 12 Stunden ein. Eine leichte Braunfärbung ist nicht als positive Reaktion anzusehen.

Nach K. Farnsteiner[1]) tritt die Reaktion mit Destillaten aus bereits gesäuerter formaldehydfreier Milch stets ein. Das Reagens ist daher für die Prüfung der Milch auf Formaldehyd nicht geeignet.

β) Durch schweflige Säure entfärbte Fuchsin-Lösung (Rosanilinbisulfit-Lösung, Schiffsches Reagens) wird beim Vermischen mit einer aldehydhaltigen Flüssigkeit gerötet. Die Reaktion muß nach O. Hehner[2]) und A. Jorissen[3]) auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefliger Säure bestehen bleiben; andernfalls rührt sie nicht von Aldehyden her.

Nach K. Farnsteiner[1]) stellt man das Reagens wie folgt her: 5 ccm einer 10 %-igen Lösung von Natrium sulfurosum siccum werden mit 10,2 ccm $^1/_2$ N-Salzsäure versetzt und darauf mit 100 ccm 0,1 %-iger Fuchsinlösung vermischt. Nach etwa 4 Stunden ist die Entfärbung vollendet.

Setzt man zu 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit 5 Tropfen des Reagenzes, so tritt eine Rotfärbung ein, die auf Zusatz von wenig Salzsäure in eine Violettfärbung und bei stärkerem Salzsäure-Zusatz in eine rein blaue bis blaugrüne Färbung übergeht. Destillate von reiner, bereits gesäuerter Milch geben zwar häufig Rotfärbungen, die aber auf Zusatz von wenig Salzsäure wieder verschwinden.

B. Formaldehyd-Reaktionen. *α*) Hexamethylentetramin-Reaktion nach Romijn.[4]) Etwa 10 ccm des Destillates werden mit Ammoniak im Überschusse versetzt und in einer flachen Glasschale eingedampft. Bei Gegenwart von Formaldehyd hinterbleiben kennzeichnende Kristalle von Hexamethylentetramin. Diese Verbindung gibt mit Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und zahlreichen anderen Substanzen eigenartig kristallisierende Doppelverbindungen usw., die man unter dem Mikroskop beobachtet.

Der Rückstand wird in einigen Tropfen Wasser gelöst, je ein Tropfen auf einen Objektträger gebracht und mit den beiden folgenden Reagentien geprüpft:[5])

1. mit Quecksilberchlorid im Überschusse. Es entsteht hierbei sofort ein regulärer kristallinischer Niederschlag; bald sieht man drei- und mehrstrahlige Sterne, später Oktaëder. Letztere entstehen in großer Menge bei einer Konzentration von 1 : 10000, aber auch noch sehr deutlich bei 1 : 100000;

2. mit Kaliumquecksilberjodid und ein wenig verdünnter Salzsäure. Es bilden sich hexagonale, sechsseitige, hellgelb gefärbte Sterne; bei einer Konzentration von 1 : 10000 noch sehr deutlich.

Die Gegenwart von Formaldehyd darf als erwiesen nur betrachtet werden, wenn der erhaltene kristallinische Rückstand die beiden vorstehend beschriebenen Reaktionen zeigt.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **3**, 363.

[2]) Analyst 1896, **21**, 94.

[3]) Journ. de Pharm. de Liège. 1897, **4**, 257; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 356.

[4]) Pharm.-Ztg. 1895, **40**, 407.

[5]) Nach der amtlichen Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten in Anlage d der Ausführungsbestimmungen D zum Gesetz, betr. die Schlachtvieh und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 885.

β) Phlorogluzin-Reaktion nach Weber und Tollens:[1]) Werden Lösungen von Formaldehyd (bezw. Methylen) mit einigen Tropfen 1 %-iger Phlorogluzinlösung und dem gleichen Raumteile konzentrierter Salzsäure (1,19 spez. Gewicht) längere Zeit erwärmt, so tritt eine weißliche Trübung und dann Ausscheidung gelb-roter Flocken ein.

γ) Reaktion mit Schwefelsäure nach O. Hehner.[2]) Unter die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Milch — nicht Destillat der Milch — schichtet man in einem Reagenzglase 90—94 %-ige Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht in der Berührungszone ein violetter Ring. Bei Abwesenheit von Formaldehyd entsteht in der Berührungszone eine lichtgrüne Färbung und nach mehreren Stunden ein rötlich-brauner Ring unterhalb der Berührungszone, der bei einiger Übung von dem bei der Formaldehyd-Reaktion entstehenden leicht unterschieden werden kann.

K. Farnsteiner[3]) bestätigt im allgemeinen die Angaben von O. Hehner; nach ihm bildet sich aber unter oder an Stelle des lichtgrünen Ringes der tief rotviolette Ring, dagegen bei Anwesenheit von Formaldehyd ein blauvioletter Ring zwischen der Oberfläche der Säure und dem schwimmenden ungelösten Kasein.

δ) Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Nitroprussidnatrium nach E. Rimini.[4]) Nach C. Arnold und C. Mentzel[5]) empfiehlt sich folgende Arbeitsweise:

Man löst in 3—5 ccm der zu untersuchenden kalten Flüssigkeit ein erbsengroßes Stückchen Phenylhydrazinhydrochlorid, setzt 2—4 Tropfen (nicht mehr) einer 5—10 %-igen Nitroprussidnatriumlösung und hierauf tropfenweise eine 10—15 %-ige Alkalihydroxydlösung (8—12 Tropfen) hinzu, worauf sofort eine je nach der Menge des Formaldehyds, blaue bis blaugraue, längere Zeit beständige Färbung entsteht. Milch (rohe und gekochte), welche im Liter 0,015 g Formaldehyd enthält, gibt noch deutliche Grünfärbung, während reine Milch nur gelblich gefärbt wird. Bei 0,05 g Formaldehyd im Liter entsteht schon eine schöne Blaufärbung.

13. Nachweis fremder Farbstoffe.

Um die bläuliche Färbung gewässerter oder teilweise entrahmter Milch zu verdecken, werden hier und da gelbe Farbstoffe der Milch zugesetzt. Da die natürliche Gelbfärbung der Milch durch die Farbe des Fettes bedingt ist, während bei einer künstlichen die ganze Milchflüssigkeit gelb gefärbt ist, so kann man eine künstlich gefärbte Milch von einer natürlichen schon in der Regel durch Beobachtung ihres Verhaltens beim Aufrahmen in einem Glase unterscheiden. Bei natürlicher Milch ist nur die Rahmschicht gelblich und die unterstehende Magermilch bläulich; bei künstlich gefärbter dagegen ist infolge der Färbung der ganzen Flüssigkeit auch die Magermilch nach dem Aufrahmen gelblich. Bezüglich des Nachweises der künstlichen Färbung und der Erkennung der Farbstoffe sei auf die

---

[1]) Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft 1897, **30**, 2510; vergl. auch daselbst 1899, **32**, 2841, über die quantitative Bestimmung von Formaldehyd bezw. Methylen.

[2]) Analyst 1896, **21**, 94; Vierteljahresschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1896, **11**, 276.

[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **3**, 363.

[4]) Annal. di Farmacol. 1898, 97; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 858. E. Rimini hat außer 10 verschiedenen Aldehyden noch Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Kampfer, Methylalkohol und Ameisensäure geprüft und gefunden, daß die Reaktion mit diesen nicht eintritt; er hält sie daher für kennzeichnend für Formaldehyd.

[5]) Chem.-Ztg. 1902, **26**, 246.

Arbeiten von A. E. Leach, H. C. Lytgoe, A. Leys und M. W. Blyth usw. verwiesen.[1])

14. Nachweis von Salpetersäure in der Milch.

Da die Milch im natürlichen Zustande — selbst, wie Schrodt gefunden hat, nach 5-tägigem Füttern mit Futterrüben und Kalisalpeter — keine Salpetersäure oder salpetrige Säure, Brunnenwasser dagegen stets mehr oder weniger Salpetersäure enthält, so kann die Prüfung auf Gehalt an letzterer unter Umständen ein Mittel zur Entscheidung der Frage mit abgeben, ob eine Milch gewässert ist oder nicht.

Angeblich soll man auch in manchen Gegenden den sog. Rübengeschmack der Milch dadurch zu beseitigen suchen, daß man ihr Salpeter zusetzt. Offenbar handelt es sich hierbei um weit größere Mengen (20 g auf 100 l)[2]) als durch Wässerung in die Milch gelangen werden. Ferner ist zu berücksichtigen, daß Spuren von Salpetersäure von dem an den Milchgefäßen etwa anhängenden Wasser herrühren können, mit dem die Gefäße ausgespült wurden. Auf weitere, aber wohl praktisch kaum in Frage kommende Möglichkeiten, durch welche Nitrate in die Milch gelangen können, haben N. Gerber und P. Wieske[3]) hingewiesen. Selbstverständlich kann man überhaupt nicht allein auf Grund einer Nitrat-Reaktion eine Milch als gewässert bezeichnen; es muß vielmehr stets die ganze Zusammensetzung der Milch in Rücksicht gezogen werden.

a) Nachweis mittels Diphenylamin-Schwefelsäure. Dem ursprünglichen Verfahren von Fr. Soxhlet[4]) hat Möslinger[5]) auf Grund eingehender Versuche folgende Form gegeben:

1. 100 ccm Milch werden unter Zusatz von 1,5 ccm 20 %-iger Chlorcalciumlösung aufgekocht und filtriert.

2. 20 mg Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen Schwefelsäure + 3 Volumen Wasser) gelöst und diese Lösung zu 100 ccm mit reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.

3. 2 ccm der Diphenylaminlösung (2) werden in ein kleines weißes Porzellanschälchen gebracht. Alsdann läßt man vom Filtrat (1) $^1/_2$ ccm tropfenweise in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze, ohne zu mischen, 2—3 Minuten ruhig stehen. Erst dann bewege man die Schale anfangs langsam hin und her, lasse wieder einige Zeit stehen u. s. f., bis die bei Vorhandensein von Salpetersäure zunächst auftretenden, mehr oder weniger intensiv blauen Streifen sich verbreitert haben und schließlich die ganze Flüssigkeit gleichmäßig mehr oder weniger stark blau gefärbt erscheinen lassen.

Auf diese Weise lassen sich nach Möslinger noch eben 2 mg, ganz deutlich aber noch 3—4 mg Salpetersäure in 1 l Milch nachweisen.

Wenn kleinere Mengen Salpetersäure vorhanden sind, werden 450 ccm Milch mit 6—7 ccm der 20 %-igen Chlorcalciumlösung aufgekocht, das Filtrat (etwa 300 ccm) mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und hiervon etwa 120 bis 150 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, über der Flamme in der Platinschale auf etwa 5 ccm eingedampft und diese Lösung, wie oben das Milchfiltrat selbst, in der beschriebenen Weise geprüft.

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 651; 1899, **2**, 237; 1900, **3**, 646; 1901, **4**, 611 und 1903, **6**, 228 und A. E. Leach, Food inspection and analysis. Newyork 1904. S. 134.

[2]) Milch-Ztg. 1881, **10**, 645, 765, 807.

[3]) Molkerei-Ztg. Berlin 1902, **12**, 61; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 867.

[4]) Das nach Behandlung mit Chlorcalcium erhaltene Filtrat wird mit einigen Tropfen einer konzentrierten Schwefelsäure. welche 2 % Diphenylamin enthält, versetzt und diese milchige Flüssigkeit auf konzentrierte Schwefelsäure geschichtet.

[5]) Bericht üb. d. 7. Versammlung bayer. Chemiker in Speier 1888. Berlin 1889. S. 88.

Durch Anwendung von mehr Milch und durch stärkere Konzentration des Destillats lassen sich die geringsten Mengen Salpetersäure nachweisen; indes hat ein derartiger Nachweis, wie schon oben hervorgehoben wurde, keine praktische Bedeutung. Eine weitere Verschärfung der Diphenylamin-Reaktion auf Grund der Ciminoschen Probe hat R. Hefelmann[1]) beschrieben.

Das von Szilasi vorgeschlagene Verfahren, die Milch direkt zu verwenden, einige Tropfen derselben auf 1 ccm einer 2 %-igen Diphenylamin-Schwefelsäurelösung zu schichten und ruhig stehen zu lassen, ist nach Möslinger trügerisch und zu verwerfen.

b) Nachweis mittels Formaldehyd-Schwefelsäure. E. Fritzmann[2]) beobachtete bei gewässerten Milchproben, die mit Formaldehyd haltbar gemacht waren, bei der Ausführung der Gerberschen acidbutyrometrischen Fettbestimmung eine Violettfärbung anstatt der sonst auftretenden Braunfärbung. Er benutzt daher umgekehrt eine Formaldehyd enthaltende Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,82, die er in demselben Verhältnis, wie bei den acidbutyrometrischen Verfahren mit Milch vermischt, dazu, um Nitrate in der Milch nachzuweisen, indem bei Gegenwart von Nitraten eine violette bis tiefblauviolette Färbung auftritt. Kleine Mengen von Nitraten entgehen der Beobachtung, wenn man zu viel Formaldehyd anwendet.

M. Siegfeld[3]) hat vorgeschlagen, die Reaktion als Ring-Reaktion auszuführen und die auf 10 ccm mit einem Tropfen verdünnten Formalins versetzte Milch über konzentrierte Schwefelsäure zu schichten. Die Reaktion ist bei dieser Ausführung ungefähr ebenso scharf wie die Diphenylamin-Reaktion; bei Ungeübten können aber durch unvorsichtiges Übereinanderschichten leicht Täuschungen dadurch entstehen, daß auch bei nitratfreier Milch rotviolette Farbentöne auftreten.

N. Gerber und P. Wieske[4]) schlagen vor, den Formaldehyd mit der konzentrierten Schwefelsäure zu mischen und dieses Reagens mit der gleichen Menge Milch zu vermischen.

15. Untersuchung des Milchserums.

Für den Nachweis der Wässerung ist neben anderem die Untersuchung des Milchserums oder der Molken, d. h. der beim Gerinnen der Milch von Kasein und Fett sich abscheidenden grünlich-gelben Flüssigkeit von Bedeutung. Da der Gehalt der Milch an Milchzucker und Mineralstoffen, den wesentlichsten Bestandteilen des Serums, ein verhältnismäßig sehr gleichbleibender ist, schwankt die Zusammensetzung des Serums viel weniger als das der ganzen Milch.

a) Gewinnung und Untersuchung des Serums. Zur Gewinnung des Serums gibt man von der zur Untersuchung eingelieferten Milch nach gehöriger Durchmischung derselben etwa 100—200 ccm in einen Erlenmeyer-Kolben, wägt und erwärmt denselben — falls nicht von selbst beim Erwärmen Gerinnung eintritt, was man an einer besonderen kleineren Probe im Reagenzglase feststellen kann — unter Zusatz einiger Tropfen 20 %-iger Essigsäure unter losem Bedecken des Kolbens kurze Zeit auf etwa 40°, bis die Milch geronnen ist. Nach dem Erkalten stellt man das ursprüngliche Gewicht durch Zusatz von Wasser wieder her, mischt gut durch und trennt durch ein Faltenfilter — nötigenfalls unter Rückgabe des ersten Filtrates auf das Filter — das Serum von dem Koagulum.

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1901, 7, 200; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 171.

[2]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1897, 3, 23; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, 1, 337.

[3]) Molkerei-Ztg. Hildesheim 1902, 16, 161; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 867.

[4]) Molkerei-Ztg. Berlin 1902, 12, 61; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 867.

P. Radulesku[1]) verwendet auf 100 ccm Milch 2 ccm einer 20 %-igen Essigsäure und erwärmt die Mischung, ohne umzurühren, in einem bedeckten Becherglase — oder besser in einer geschlossenen Flasche — 5 bis 10 Minuten im Wasserbade[2]) von 75—85°, wobei der Inhalt des Becherglases bezw. der Glasflasche nach 5 Minuten auf 55—65° steigt.

Sambuc koaguliert mit einer alkoholischen Weinsäurelösung von annähernd dem mittleren spezifischen Gewicht der Milch.

Es empfiehlt sich nicht, wie dies früher vorgeschlagen worden ist, das Serum durch freiwillige Säuerung der Milch zu gewinnen, da bei dieser Säuerung und auch nach Eintritt der Gerinnung infolge der Bildung der Milchsäure aus dem Milchzucker eine ständige Abnahme des Trockensubstanzgehaltes und auch des spezifischen Gewichtes des Serums eintritt; das letztere nimmt bei Zimmertemperatur von Tag zu Tag um etwa 0,0002—0,0007 ab. Wir fanden bei 3 Milchproben zwischen dem sofort mit Essigsäure hergestellten Serum und dem durch freiwillige Gärung gewonnenen Unterschiede von 0,0006—0,0013.

A. Reinsch und H. Lührig[3]) dagegen beobachteten bei im Brutschrank geronnener Milch nach Eintritt dieses Gerinnens auffallenderweise nur Abnahmen von 0,00002—0,00037 in den nächsten 24 Stunden, obwohl sie im Gegensatz hierzu eine beträchtliche Abnahme des Trockensubstanzgehalts beobachteten, vergl. S. 469.

Das spezifische Gewicht des Serums reiner Milch ist ziemlich konstant; Dietzsch findet es zu 1,027—1,029; Klinger zu 1,026—1,0317, im Mittel zu 1,028; P. Vieth[4]) zu 1,028—1,0302; v. Raumer und Spaeth[5]) zu 1,026 bis 1,033. Einem spezifischen Gewicht der natürlichen Milch von 1,033 und höher entspricht nach Vieth ein spezifisches Gewicht der Molken von 1,029, dem von Milch = 1,032—1,033 ein solches der Molken von 1,0285—1,029; bei weniger gehaltreicher Milch mag das spezifische Gewicht der Molken wohl auf 1,028—1,027 sinken, aber sicher nicht darunter. Letztere Angabe wird von P. Radulesku und von Sambuc[6]) bestätigt. P. Vieth findet ferner, daß das spezifische Gewicht der Molken für je 1° Temperaturerhöhung um 0,00032 oder um 0,32° des Laktodensimeters abnimmt.

P. Radulesku empfiehlt, im Serum neben dem spezifischen Gewicht auch stets Trockensubstanz und Fett zu ermitteln. Das Serum oder die Molke von normaler Kuhmilch enthält 6,30—7,50 % Trockensubstanz und 0,22—0,28 % Fett; durch Zusatz von 10 % Wasser zur Milch wird der Gehalt an Trockensubstanz um 0,3 bis 0,5 %, der an Fett um 0,02 %, das spezifische Gewicht um 0,0005—0,0010 erniedrigt.

A. Villiers und W. Bertault,[7]) Fr. Utz,[8]) A. Lam,[9]) M. Ripper,[10]) H. Matthes und F. Müller[11]) haben vorgeschlagen, die Refraktion des Milchserums zu bestimmen.

---

[1]) Mitteilungen aus dem Pharm. Institut und Laboratorium f. angew. Chemie in Erlangen von A. Hilger 1890, **3**, 93.

[2]) Dasselbe soll nicht bis zum Sieden erhitzt werden, weil sonst außer Kasein auch Albumin feinflockig gerinnt und ein trübes Filtrat erhalten wird.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs u. Genußmittel 1900, **3**, 521.

[4]) Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung. Heft 15. S. 332.

[5]) Milch-Ztg. 1896, **25**, 185.

[6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, **27**, 94.

[7]) Monit. scientifique 1898, [4] **12**, I, 270; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 651.

[8]) Milch-Ztg. 1902, **31**, 49.

[9]) Chem.-Ztg. 1903, **27**. 280.

[10]) Milch-Ztg. 1903, **32**, 610.

[11]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1903, **10**, 173.

M. Ripper fand für das Serum normaler Milch — abgeschieden durch Erwärmen mit Essigsäure — bei 15° die Refraktion 1,3430—1,3442, Fr. Utz für durch freiwillige Säuerung gewonnenes Serum 1,3431—1,3442 bei 15° (die Refraktion von Leitungswasser war 1,3328 bei 15°). H. Matthes und F. Müller[1]) fanden als untere Grenze 40 Skalenteile des Eintauch-Refraktometers. Die Angabe von M. Ripper, daß man an der Refraktion des Serums die Milch kranker Kühe erkennen könne, fand Fr. Ertel,[2]) wie von vornherein wohl anzunehmen war, nicht bestätigt.

b) **Gewinnung und Untersuchung des albuminfreien Serums.** E. Reich[3]) hat vorgeschlagen, das albuminfreie Serum zu untersuchen. Er stellt dasselbe wie folgt dar:

100 ccm Milch werden mit 0,4 ccm Eisessig in einer Flasche von 200 ccm Inhalt gehörig durchgeschüttelt, 5—6 Minuten auf 60—65° erwärmt, abgekühlt, durch ein trocknes Filter filtriert und das Filtrat durch 5—6 Minuten langes Erwärmen im kochenden Wasserbade vom Albumin befreit. Darauf wird schnell abgekühlt und das vom Albumin durch Filtration befreite Serum zur Untersuchung verwendet. Dasselbe ist in der Regel vollkommen klar. Nach hiesigen Untersuchungen wird durch die Abscheidung des Albumins nach Reich das spez. Gewicht des Serums um 0,0008—0,0017 erniedrigt; dieser Unterschied wird aber z. T. dadurch wieder ausgeglichen, daß Reich Eisessig (spez. Gewicht 1,0587) bei der Herstellung des Serums verwendet, wodurch das spez. Gewicht um etwa 0,0006 erhöht wird. Die beim Reichschen Verfahren abgeschiedene Albuminmenge ($N \times 6,25$) beträgt rund 0,4 g.

16. Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht, Trockensubstanz und Fett.

Von den vielen Formeln, nach denen bei den vorhandenen Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht, Trockensubstanz und Fett aus zweien dieser Werte der dritte, insbesondere aus spezifischem Gewicht und Fettgehalt der Trockensubstanzgehalt berechnet werden kann, seien hier nur die zuletzt von W. Fleischmann[4]) angegebenen Formeln mitgeteilt, welche unter der Annahme des spezifischen Gewichts des Milchfettes = 0,93 bei 15° und der fettfreien Trockensubstanz = 1,5847 berechnet worden sind.

Ist t = Trockensubstanzgehalt, f = Fettgehalt und s = spezifisches Gewicht der Milch, so wird:

$$t = 1{,}2\,f + 2{,}665\,\frac{100\,s - 100}{s} \quad \text{oder} \quad s = \frac{266{,}5}{266{,}5 + 1{,}2\,f - t},$$

$$f = 0{,}833\,t - 2{,}22\,\frac{100\,s - 100}{s} \quad \text{oder} \quad s = \frac{222}{222 + f - 0{,}833\,t}.$$

Hat z. B. eine Milch ergeben:

Spezifisches Gewicht (s) = 1,0315, Fett (f) = 3,50 % und Trockensubstanz (t) = 12,30 %, so ist:

$$t = 1{,}2 \times 3{,}50 + 2{,}665 \times \frac{100 \times 1{,}0315 - 100}{1{,}0315} = 12{,}33\,\%$$

und

$$f = 0{,}833 \times 12{,}30 - 2{,}22 \times \frac{100 \times 1{,}0315 - 100}{1{,}0315} = 3{,}47\,\%.$$

Die Formeln können daher zur Berechnung eines Bestandteiles aus den beiden anderen oder als Kontrolle dazu dienen, ob man richtig gearbeitet hat; doch ist hierbei zu berück-

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1903, **10**, 173.
[2]) Milch-Ztg. 1904, **33**, 81.
[3]) Ebenda 1892, **21**, 274.
[4]) Journ. f. Landwirtschaft 1885, **33**, 251.

sichtigen, daß nach A. Reinsch und H. Lührig (vergl. oben S. 469) nur bei unmittelbar nach dem Melken erfolgender Trockensubstanz-Bestimmung der bestimmte und berechnete Trockensubstanz-Gehalt eine gute Übereinstimmung zeigen.

H. Schrott-Fiechtl[1]) hat bei J. Greiner in München ein Laktodensimeter herstellen lassen, bei dem man den zu jedem spezifischen Gewichte gehörigen Wert $2{,}665 \frac{100\,s - 100}{s}$ der Fleischmannschen Formel direkt ablesen kann.

E. Ackermann[2]) hat einen Apparat in Form zweier konzentrisch verbundenen Blechscheiben eingerichtet, mittels dessen man auf einfache Weise den zu einem bestimmten spezifischen Gewichte und Fettgehalte gehörigen, nach der Fleischmannschen Formel berechneten Trockensubstanzgehalt ablesen kann. Der Apparat ist von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München zu beziehen.

N. Leornard[3]) hat verschiedene Formeln für die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht, Fett und fettfreier Trockensubstanz ermittelt, auf die hier verwiesen sei.

17. Berechnung des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz, des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz und des prozentigen Fettgehaltes der Trockensubstanz.

Diese drei Werte sind für die Beurteilung der Reinheit einer Milch von Bedeutung. Man ermittelt sie in folgender Weise:

a) Das spezifische Gewicht der Milchtrockensubstanz (m) wird aus dem spezifischen Gewichte (s) und dem Trockensubstanzgehalte (t) der Milch berechnet nach der Formel:

$$m = \frac{t\,s}{t\,s - 100\,s + 100}.$$

b) Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz (r) wird durch Subtraktion des Fettgehaltes (f) vom Trockensubstanzgehalt (t) erhalten: $r = t - f$.

S. M. Babcock[4]) hat für diese Berechnungen sowie für die der Trockensubstanz (t) noch einfachere Formeln aufgestellt und kommt zu dem Schluß, daß die Prozente an fettfreier Trockensubstanz in der Milch für je 1 Laktodensimetergrad um rund 0,25 (bei gleichem Fettgehalt) und für je $^1/_{10}\,\%$ Fett um 0,02 (bei gleichem Laktodensimetergrad) zunehmen. Dieses Verhältnis findet, wenn L = Laktodensimetergrade, f = Fett bedeutet, seinen Ausdruck in folgenden Formeln:

$$r = {}^1/_4\,L + 0{,}2\,f,$$
$$t = {}^1/_4\,L + 1{,}2\,f.$$

Diese einfachen Formeln sollen nur 0,04 % von den nach Fleischmanns Formeln berechneten abweichende Werte geben.

c) Den prozentigen Fettgehalt der Milchtrockensubstanz (ft) ermittelt man aus dem Gehalt der Milch an Fett (f) und Trockensubstanz (t) nach der Formel:

$$ft = \frac{f \cdot 100}{t}.$$

[1]) Milch-Ztg. 1901, **30**, 180.

[2]) Vergl. Steinmann, Ann. chim. analyt. 1898, **3**, 253; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, **2**, 236.

[3]) Analyst 1900, **25**, 67 u. 1901, **26**, 318; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 76 u. 1902, **5**, 865.

[4]) Tweith annual report of the Agric. Experim. Stat. of the University of Wisconsin 1896, 120.

Anhaltspunkte für die Beurteilung der Milch.

1. Nachweis von Milchfälschungen.

Wenn sich auch für die Schwankungen der Menge der einzelnen Bestandteile der Milch und für die Schwankungen des spezifischen Gewichtes Grenzen, die für die verschiedenen Gegenden Deutschlands in gleichem Maße Geltung beanspruchen dürften, nicht aufstellen lassen, und wenn es daher als unerläßlich bezeichnet werden muß, sich für jeden Bezirk, in dem eine Kontrolle ausgeübt werden soll, durch ausgedehnte Untersuchungen und Beobachtungen sichere Anhaltspunkte für sein Urteil zu verschaffen, so darf man bei den für Deutschland geltenden Verhältnissen für Marktmilch und für weitaus die Mehrzahl der Fälle wohl annehmen, es schwanke bei unverfälschter Milch

das spezifische Gewicht bei 15°	von	1,029— 1,033
der Gehalt an Fett	„	2,50 — 4,50 %
„ „ „ Trockensubstanz	„	10,50 —14,20 „
„ „ „ fettfreier Trockensubstanz	„	8,00 —10,00 „

und es sinke der Gehalt der Trockensubstanz an Fett nicht unter 20 %, bezw. es erhebe sich das spezifische Gewicht der Trockensubstanz nicht über 1,4. Bei täglich dreimaligem Melken kann der Fettgehalt der Morgenmilch aus den angegebenen Grenzen nach unten sehr wohl heraustreten, ohne daß Fälschung vorliegt.

Für die Erkennung der oben angeführten Arten der Milchfälschung dienen folgende Anhaltspunkte:

1. Durch die Wässerung der Milch wird a) das spezifische Gewicht der Milch und des Serums erniedrigt, b) der Gehalt der Milch an sämtlichen Bestandteilen gleichmäßig erniedrigt, einschließlich des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz. Dagegen c) bleibt der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz bezw. deren spezifisches Gewicht normal.

Eine Milch ist, falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt, als gewässert zu bezeichnen, wenn das spezifische Gewicht der Milch unter 1,028, das des Serums unter 1,026 und der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz unter 8 % erheblich herabsinkt.

Fällt hierbei der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz nicht unter 20 %, bezw. steigt das spezifische Gewicht derselben nicht über 1,4, so ist nur eine Wässerung anzunehmen.

2. Durch die Entrahmung der Milch oder das Vermischen von Milch mit entrahmter Milch wird

a) das spezifische Gewicht der Milch erhöht, während das des Serums dasselbe bleibt;

b) auch Trockensubstanz- und Fettgehalt werden erniedrigt, jedoch letzterer verhältnismäßig mehr als ersterer; der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz wird jedoch durch Entrahmung nicht verändert;

c) der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz fällt bezw. ihr spezifisches Gewicht steigt.

Eine Milch ist, falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt, im allgemeinen als entrahmt oder als mit entrahmter Milch vermischt zu bezeichnen, wenn bei erhöhtem spezifischem Gewicht der Milch und normalem spezifischem Gewichte des Serums der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz unter 20 % erheblich sinkt bezw. ihr spezifisches Gewicht über 1,4 erheblich steigt.[1])

3. Wässerung und Entrahmung gleichzeitig liegen vor, wenn bei unter Umständen normalem spezifischen Gewicht der Milch das des Serums erheblich unter 1,026 sinkt und bei erniedrigtem Gehalt an sämtlichen Milchbestandteilen der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz erheblich unter 20 % sinkt bezw. deren spezifisches Gewicht erheblich über 1,4 steigt.

Durch die vorstehenden Anhaltspunkte können nur verhältnismäßig grobe Verfälschungen der Milch nachgewiesen werden, auch ist es unmöglich, auch nur annähernd

---

[1]) Bei dem Schluß auf Entrahmung ist jedoch große Vorsicht erforderlich, da verschiedene Umstände, so Brunst, Futterwechsel, Witterung usw., gerade auf den Fettgehalt von großem Einfluß sind.

den Grad derselben festzustellen. Entfernen sich daher die gefundenen Zahlen nur wenig von den oben angeführten nach oben wie nach unten, oder soll der Grad der Verfälschung annähernd festgestellt werden, so ist unbedingt erforderlich:

2. Die Stallprobe.

Die Stallprobe ist nur möglich, wenn sicher festgestellt werden kann, aus welchem Stalle bezw. von welchen Kühen eines Stalles die fragliche Milch stammt und sie hat nur dann einen Zweck, wenn ganz genau bekannt ist, von welcher Melkzeit[1]) die Milch herrührt. Sie besteht darin, daß man zu derselben Melkzeit, zu der die verdächtige Milch gemolken sein soll, am besten von derselben Person, welche gewöhnlich melkt, das Melken besorgen läßt, eine Durchschnittsprobe von der ganzen ermolkenen Milchmenge nimmt, diese untersucht, die nunmehr erhaltenen Ergebnisse mit den früheren vergleicht und sorgfältig erwägt, ob die Vergleichung den bestehenden Verdacht bestätigt oder nicht.

Bei der Stallprobe, die durch den Sachverständigen selbst oder eine hinreichend unterrichtete Person (Polizeibeamten) erfolgen muß, ist auf folgende Punkte besonders und zwar stets Rücksicht zu nehmen:

1. Die Stallprobe ist bei derjenigen Melkzeit bezw. denjenigen Melkzeiten vorzunehmen, welcher bezw. welchen die fragliche Probe entstammte.

2. Die Stallprobe ist am besten schon 24 Stunden später, auf keinen Fall später als 3 Tage nach der Melkzeit der fraglichen Milch vorzunehmen.

3. Die Probe muß sich auf alle Kühe, aber auch nur auf diejenigen erstrecken, welchen die fragliche Milch entstammte.

4. Es ist dafür zu sorgen, daß sämtliche Kühe vollständig ausgemolken werden und ist dies von demjenigen, welcher die Stallprobe vornimmt, zu kontrollieren.

5. Von der gut durchmischten, abgekühlten Milch sämtlicher in Frage kommenden Kühe ist eine Durchschnittsprobe von $^1/_2$—1 l in einer reinen, trocknen, vollständig gefüllten Flasche versiegelt, möglichst schnell der Kontrollstelle einzusenden, wobei es sich empfiehlt, im Sommer dieselbe mit Eis zu kühlen.

6. Es ist möglichst genau zu erforschen und anzugeben:

a) die Anzahl der vorhandenen milchenden Kühe, von denen die Milch entstammt,

b) Ernährungs- und Gesundheitszustand, sowie Zeit der Laktation der Kühe,

c) ob und welche Veränderungen in der Haltung der Kühe zwischen der Zeit, welcher die fragliche Probe entstammte, bezw. kurz vorher und der Zeit der Stallprobe stattgefunden haben, insbesondere auch, ob und gegebenenfalls wieviel Tiere in der in Frage kommenden Zeit rinderig gewesen sind,

d) ob in dieser Zeit ein Witterungsumschlag stattgefunden hat.

Es empfiehlt sich, für die Stallprobe gedruckte Vorschriften vorrätig zu halten, auf denen die unter 1—6 angegebenen Punkte angeführt sind, auf denen die unter 6 bezeichneten Angaben zu machen und die gleichzeitig mit der entnommenen Milchprobe der Kontrollstelle einzusenden sind.

Wird die Stallprobe unter genauer Einhaltung vorstehender Vorschriften genommen und ist eine wesentliche Veränderung in den unter 6 b—d aufgeführten Punkten nicht eingetreten, so werden sich die Ergebnisse der beiden Analysen, falls eine Fälschung nicht vorliegt, gewöhnlich für das spezifische Gewicht der Mischmilch um nicht mehr als 2 Einheiten der dritten Dezimale, für den Gehalt an Fett um nicht mehr als 0,3 $^0/_0$ und für den an Trockensubstanz um nicht mehr als 1 $^0/_0$ unterscheiden. Größere Unterschiede sind nur ausnahmsweise bei der Milch einzelner Kühe beobachtet worden.[2]) Sind dagegen hin-

[1]) Stammt die Milch von einer einzelnen Kuh, so ist die Stallprobe mehrmals an verschiedenen Tagen zu wiederholen, weil nicht nur das einzelne, sondern auch das Tagesgemelk einer einzelnen Kuh von einem Tage zum anderen so schwanken kann, daß sich auf Grund einer Stallprobe ein sicheres Gutachten über eine beanstandete Milch nicht abgeben läßt.

[2]) Von anderer Seite gegen die Zuverlässigkeit der Stallprobe gemachte Einwendungen sind von Mader (Milch-Ztg. 1894, 23, 167) als auf unrichtigen analytischen Befunden beruhend zurückgewiesen.

sichtlich der Punkte 6b—d wesentliche Veränderungen, welche die Zusammensetzung der bei der Stallprobe gewonnenen Milch im günstigen Sinne beeinflussen könnten, seit dem Tage eingetreten, an dem die fragliche Milch gewonnen wurde, so wird unter den meisten Fällen durch die Stallprobe ein bestimmtes Ergebnis für die Beurteilung der Milch nicht erhalten werden können.

Fr. J. Herz[1]) berechnete bei einer großen Zahl von Stallproben (60), die er an aufeinanderfolgenden Tagen aus einem Stalle von 7 milchenden Kühen entnahm, aus den 1, 2, 3—20 Tage vorher genommenen Proben Wasserzusätze bis zu 4 % und eine Abnahme des Fettgehaltes der Trockensubstanz, die im ganzen zwischen 27,17 und 32,78 % schwankte, gegen den Tag zuvor bis zu 2,64 %.

Da geringe Fälschungen dem Fälscher nicht den beabsichtigten Gewinn bringen und bei den Schwankungen auch von vorschriftsmäßig vorgenommenen Stallproben für die Beurteilung einer Milch große Vorsicht geboten ist, so empfiehlt es sich, wenn es sich um die Milch mehrerer Kühe handelt, erst dann eine Milch als gewässert zu beanstanden, wenn der berechnete Wasserzusatz wenigstens 10 % beträgt, oder erst dann eine Milch als teilweise entrahmt bezw. mit Magermilch vermischt zu bezeichnen, wenn der Fettgehalt der Trockensubstanz in der fraglichen Probe um wenigstens 5 % geringer ist als in der bei der Stallprobe entnommenen Probe.

3. Berechnung der zugesetzten Wassermenge und der entzogenen Fettmenge.

a) Wenn nur Wasser zugesetzt ist. Für die annähernde Berechnung der einer Milch zugesetzten Wassermenge muß neben der Untersuchung dieser Milch auch die einer mindestens innerhalb der drei nächsten Tage entnommenen Stallproben-Milch vorliegen. Bedeuten

bei der Stallproben-Milch L_1 die Laktodensimetergrade, t_1 den Trockensubstanzgehalt, f_1 den Fettgehalt und r_1 den Gehalt an fettfreier Trockensubztanz, und

bei der fraglichen Milch L_2, t_2, f_2 und r_2 die den Werten L_1, t_1, f_1 und r_1 entsprechenden Werte,

so kann man die auf 100 Teile reiner Milch zugesetzte Wassermenge (W) nach einer der folgenden vier Formeln berechnen:

$$\text{I. } W = \frac{100\,(L_1 - L_2)}{L_2}, \qquad \text{II. } W = \frac{100\,(t_1 - t_2)}{t_2},$$

$$\text{III. } W = \frac{100\,(f_1 - f_2)}{f_2}, \qquad \text{IV. } W = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_2}.$$

Ist z. B. gefunden worden:

bei der Stallproben-Milch . . .	$L_1 = 31{,}8$	$t_1 = 12{,}33$	$f_1 = 3{,}47$	$r_1 = 8{,}89$.
„ „ fraglichen Milch . . .	$L_2 = 28{,}5$	$t_2 = 11{,}09$	$f_2 = 3{,}09$	$r_2 = 8{,}00$.

so ergeben sich nach den vorstehenden 4 Gleichungen auf 100 Teile reine Milch folgende Mengen zugesetzten Wassers (W):

	I.	II.	III.	IV.
W =	11,58 %	11,18 %	12,30 %	11,12 %.

Man kann daher in diesem Falle die Milch als mit etwa 11—12 % Wasser versetzt bezeichnen. Da die fettfreie Trockensubstanz im allgemeinen der konstanteste Bestandteil der Milch ist, so sind die nach der Formel IV ermittelten Werte am zuverlässigsten. Wenn eine Stallproben-Milch nicht vorliegt, so wird man daher bei einer gewässerten Milch den Wasserzusatz am besten nach der Formel IV berechnen, indem man den durchschnittlichen Gehalt an fettfreier Trockensubstanz für die betr. Gegend, also z. B. 8,50 % zugrunde legt. In derartigen Fällen ist natürlich das berechnete Ergebnis nur ein sehr unsicheres.

---

[1]) Über den Wert der Stallprobe. Mitteilungen des milchw. Vereins im Allgäu 1895, 5, 37.

Die obige Formel IV ist auch von J. Herz[1]) für die Berechnung des Wasserzusatzes als am besten geeignet bezeichnet worden.

Die in 100 Teilen gewässerter Milch enthaltene zugesetzte Wassermenge (W) berechnet er nach der Formel:

$$W = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_1}. \quad \text{(V.)}$$

H. D. Richmond[2]) hat vorgeschlagen, statt der fettfreien Trockensubstanz die Summe der Laktodensimetergrade und des Fettgehaltes für die Berechnung des Wassergehaltes zugrunde zu legen.

b) Wenn die Milch nur entrahmt ist, so berechnet J. Herz[1]) die von 100 Teilen reiner Milch durch Entrahmung weggenommene Fettmenge (φ) nach der Formel:

$$\varphi = f_1 - f_2 + \frac{f_2\,(f_1 - f_2)}{100}.$$

Es ist indes zu berücksichtigen, daß bei den beträchtlichen Schwankungen des Fettgehaltes der Milch diese Berechnungen weit unzuverlässiger sind, als die der zugesetzten Wassermenge. Annähernd erhält man die entzogene Fettmenge einfach aus der Differenz der in der Stallprobe und der fraglichen Milch enthaltenen Fettmengen.

c) Wenn die Milch teilweise entrahmt und mit Wasser versetzt ist. Schwieriger wird die Rechnung, wenn die Milch teilweise entrahmt und gleichzeitig mit Wasser versetzt ist. In diesem Falle kann man sich folgender 2 Formeln von Recknagel bedienen:

$$\text{I. } W = 2{,}8\,(s_1 - s_2) + 3\,(f_1 - f_2),$$

$$\text{II. } \varphi = \frac{100\,(f_1 - f_2) - f_1 W}{100 - W - f_2},$$

worin:

W = Wasserzusatz,
s_1 = Laktodensimetergrade der Stallprobe,
s_2 = Laktodensimetergrade der fraglichen Milch,
f_1 = Fettgehalt der Stallprobe,
f_2 = Fettgehalt der fraglichen Milch,
φ = Größe der Entrahmung, ausgedrückt in $^0/_0$ entzogenen Fettes.

Ist z. B.					so wird:	
Fall	s_1	s_2	f_1	f_2	W = Proz. zuges. Wasser	φ = Proz. entzogenes Fett
I	31,8	28,5	3,47	3,09	10,4	0,02
II	34,0	32,5	4,04	2,86	7,4	1,00
III	31,2	24,6	4,19	3,27	20,9	0,05
IV	29,6	31,8	4,20	2,10	0,14	2,18

Bei Milch I und III liegt daher ein Wasserzusatz, bei Milch IV eine Entrahmung, bei Milch II eine kombinierte Fälschung: Wasserzusatz und Entrahmung vor.

Die von J. Herz für diesen Zweck aufgestellte Formel lautet:

$$\varphi = f_1 - \frac{\left(100 - \frac{mf_1 - 100\,f_2}{m}\right) \cdot \left(f_1 - \frac{mf_1 - 100\,f_2}{m}\right)}{100},$$

worin bedeutet:

φ = das von 100 Teilen reiner Milch durch Entrahmung weggenommene Fett,
f_1 = Fettgehalt der Stallprobe,

[1]) Chem.-Ztg. 1893, **17**, 836.

[2]) Analyst 1898, **23**, 169; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, **2**, 239.

f_2 = Fettgehalt der verdächtigen Milch,
m = 100 — w = die in 100 Teilen gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglicher, ungewässerter Milch (vergl. die Formel V unter 3 a S. 493).

Andere Formeln für diesen Zweck haben L. und Ch. Riquier,[1]) ferner V. Génin[2]) entworfen, auf die hier verwiesen sei.

4. Die Marktkontrolle.

Soll eine wirksame Kontrolle des Verkehrs mit Milch ausgeübt werden, so ist eine überaus große Anzahl von Proben zu kontrollieren. Da die chemische Untersuchung hierfür zu weitläufig und zu kostspielig ist, so ist eine häufige Vorprüfung einer großen Zahl von Milchproben durch geeignete Organe der Marktpolizei unbedingt erforderlich. Diese senden alsdann nur Proben verdächtiger Milch möglichst schnell der Kontrollstelle ein. Es empfiehlt sich, hierbei so gut wie möglich bereits festzustellen, von welcher Melkzeit und wieviel Kühen die fragliche Milch entstammt usw.

Die geeignetsten Apparate für die Kontrolle der Milch seitens der Organe der Marktpolizei sind hinreichend feine Laktodensimeter (vergl. S. 451) und im allgemeinen dürften Milchproben, deren spezifisches Gewicht unter 1,029 oder über 1,033 (29—33 Laktodensimetergrade) liegt, als verdächtig der Kontrollstelle einzusenden sein.

Da aber durch diese Art der Kontrolle geschickte Fälschungen (Wässerung und Entrahmung gleichzeitig) nicht erkannt und daher der Wert der Kontrolle überhaupt zweifelhaft wird, so dürfte trotz ihrer geringen Brauchbarkeit die Verwendung optischer Milchprüfungsapparate, von denen Fesers Laktoskop das geeignetste ist, zurzeit nicht vollständig zu umgehen sein. Unter Umständen dürften indes geeignete Organe der Marktpolizei bei einiger Übung auf gröbere kombinierte Fälschungen auch ohne optische Milchprüfungsapparate allein nach dem Aussehen der Milch aufmerksam werden und so diese Proben zur eingehenden chemischen Untersuchung auswählen können.

Im übrigen ist bei der Beurteilung der Milch noch folgendes zu berücksichtigen:

Handelsmilch darf keinerlei fremde Zusätze erhalten, noch nicht so sauer sein, daß sie beim Aufkochen gerinnt, darf bei längerem, ruhigem Stehen weder Schmutz noch Gerinnsel absetzen, darf pathogene Bakterien nicht enthalten, darf keinen außergewöhnlichen Geruch oder Geschmack, auch kein außergewöhnliches Aussehen besitzen und darf vor dem Verkaufe weder aufgekocht noch pasteurisiert worden sein. Letztere Anforderung fällt für die Zeiten weg, in denen Viehseuchen (Maul- und Klauenseuche) herrschen, und in denen Pasteurisierung oder Sterilisierung der Milch vor dem Verkaufe gesetzlich geboten ist.

5. Allgemeine Maßregeln für den Milchhandel.

Für die Kontrolle der Handelsmilch sind sowohl im Interesse des reellen Milchlieferers wie des Abnehmers die strengsten Maßregeln angebracht. Schwierig aber ist hierbei die Frage, welche zulässigen Grenzzahlen für den Gehalt einer reinen Milch aufgestellt werden sollen? Denn der Gehalt natürlicher und reiner Milch besonders an Fett ist außerordentlich verschieden je nach der Viehrasse, der Individualität der einzelnen Tiere, der Fütterung, Pflege usw. und kann unter Umständen durch besondere Verhältnisse, wie plötzlichen Futter- und Witterungswechsel, Brunst, Krankheiten der Tiere usw. außerordentlich beeinflußt werden.

Das Königl. Preußische Ministerium hat in einem Runderlaß vom 27. Mai 1899,[3]) durch welchen die Verfügung vom Jahre 1884 außer Kraft gesetzt worden ist, darauf hingewiesen, daß eine einheitliche Regelung des Verkehrs mit Milch für das gesamte Staats-

---

[1]) Compt. rend. 1901, **132**, 992 u. 1903, **136**, 122; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 173 u. 1904, **7**, 686.

[2]) Compt. rend. 1901, **133**, 743; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 230.

[3]) Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes 1899, 905; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, **3**, 68.

gebiet noch nicht zulässig erscheine. Da, wo ein Bedürfnis für die Regelung des Verkehrs vorliegt, soll derselbe unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse nach den folgenden Grundsätzen geregelt werden:

Der Handel mit frischer, abgekochter, sterilisierter oder saurer Milch und Buttermilch ist der Ortspolizeibehörde anzumelden. Frische Kuhmilch darf als Voll-, Halb- und Magermilch in den Verkehr gelangen, doch ist Halbmilch wegen der Schwankungen ihrer Eigenschaften allmählich tunlichst vom Verkehr auszuschließen. Als Vollmilch gilt eine in keiner Weise veränderte Milch mit mindestens 1,028 spezifischem Gewicht und 2,7 % Fett, als Halbmilch eine durch Mischen von voller mit entrahmter oder durch teilweises Entrahmen hergestellte Milch von desgleichen 1,030 und 1,5 %, als Magermilch eine durch Abnehmen des durch längeres Stehen ausgeschiedenen Rahms oder mittels Zentrifugen entrahmte Vollmilch von desgleichen 1,032 und 0,15 %. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf 15°. Die Untersuchung einer Probe erfolgt zunächst im Aufnahmegefäße der Milchwage grobsinnlich auf Farbe, Geruch und Geschmack. Ergeben sich dabei Abweichungen von der Norm, so ist die Milch aus dem Verkehr zu ziehen und chemisch und bakteriologisch zu untersuchen. Auf die grobsinnliche Prüfung erfolgt die Feststellung des spezifischen Gewichts, in zweifelhaften Fällen auch die chemische Untersuchung. Der Fettgehalt der Sahne soll den örtlichen Verhältnissen entsprechen; es kann ein Mindestfettgehalt nicht über 10 % vorgeschrieben werden. Abgekochte und sterilisierte Milch ist nur unter dieser Bezeichnung in den Verkehr zu bringen. Als abgekocht gilt bis auf 100° erhitzte oder mindestens 15 Minuten 90° ausgesetzte, als sterilisiert sofort nach dem Melken von Schmutzteilen befreite und spätestens 12 Stunden nach dem Melken in als wirksam anerkannten Apparaten ordnungsmäßig behandelte und während des Erhitzens mit luftdichtem Verschluß versehene Milch, welche bis zu ihrer Abgabe an den Konsumenten unversehrt bleiben muß. Vom Verkehr auszuschließen ist a) wenige Tage vor und bis zum sechsten Tage nach dem Abkalben abgemolkene Milch, b) Milch von Kühen, welche an Milzbrand, Lungenseuche, Rauschbrand, Tollwut, Pocken, Krankheiten wie Gelbsucht, Ruhr, Euterentzündungen, Blutvergiftung, namentlich Pyämie, Septikämie, fauliger Gebärmutterentzündung oder anderen fieberhaften Erkrankungen leiden, bei denen die Nachgeburt nicht abgegangen ist oder bei denen krankhafter Ausfluß aus den Geschlechtsteilen besteht, c) Milch von Kühen, die mit giftigen Arzneimitteln, welche in die Milch übergehen, behandelt werden, d) Milch von Kühen, welche an Eutertuberkulose oder an mit starker Abmagerung oder Durchfällen verbundener Tuberkulose leiden, e) Milch mit fremdartigen Stoffen, wie Eis, insbesondere mit chemischen Frischhaltungsmitteln, f) blaue, rote oder gelbe, mit Schimmelpilzen besetzte, bittere, faulige, schleimige oder sonstwie verdorbene, Blutreste oder Blutgerinnsel enthaltende Milch. Milch maul- und klauenseuchekranker oder tuberkulöser Kühe, soweit sie nicht unter d fällt, darf nur abgekocht oder sterilisiert in Verkehr gebracht werden. Saure und Buttermilch darf nicht aus Milch der unter a bis f bezeichneten Herkunft bereitet und nur unter richtiger Bezeichnung in den Verkehr gebracht werden.

Gewinnungs- und Verkaufsstätten für Kindermilch sind gesundheitspolizeilich besonders sorgfältig zu überwachen nach Betrieb, Reinhaltung der Räume und Gefäße, dem Gesundheitszustande, der Fütterung und Haltung der Kühe in Städten durch Tierärzte. In den Ställen, welche geräumig, hell, luftig sein, mit undurchlässigen Fußböden und Krippen, Wasserspülung und guten Abflußvorrichtungen versehen sein sollen, dürfen nur als solche in unauslöschlicher Weise zu bezeichnende Kindermilchkühe aufgestellt werden. Zu verbieten ist die Fütterung mit Molkerei-Rückständen. Die Kühe sind vor ihrer Einstellung, sowie alle drei Monate tierärztlich zu untersuchen. An den vorstehenden Krankheiten, sowie an Verdauungsstörungen, Lecksucht, Durchfall erkrankte oder der Tuberkulose verdächtige Kühe sind bis zur Entscheidung des beamteten Tierarztes aus dem Stalle zu entfernen; ihre Milch darf nicht als Vorzugsmilch verwertet werden. Die Benutzung von Bett- oder sonst gebrauchtem Stroh und Abfallstoffen als Streumaterial ist zu untersagen. Beim Betriebe hat die grösste Sauberkeit zu herrschen; mit Ausschlägen behaftete oder an ansteckenden Krankheiten leidende Personen dürfen nicht melken. Für solche Geschäfte von auswärts bezogene Milch darf in den Fördergefaßen nicht wärmer

als 10° sein und bei der Abgabe an die Konsumenten keinen höheren Säuregehalt als 2—4° nach Soxhlet haben.

Gefäße aus Kupfer, Messing, Zink, gebranntem Ton mit schlechter oder schadhafter Glasur, Eisen mit bleihaltigem, rissigem oder brüchigem Email oder verrostete Gefäße eignen sich nicht zur Aufnahme von Milch. Kindermilch soll in ungefärbten Glasgefäßen in den Verkehr kommen. Gefäße von mindestens 2 l Inhalt müssen mit der Hand gereinigt werden können. Gefäße zum Ausmessen sollen ebenfalls aus einwandfreiem Material bestehen und mit einer Handhabe versehen sein. Lappen, Papier usw. sind als Verschluß- und Dichtungsmittel nicht zu benutzen, Stroh ist zu vermeiden, jedenfalls nur rein und einmal zu verwenden; Gummiringe als Dichtungsmaterial müssen bleifrei sein. Holzgefäße sind allmählich außer Gebrauch zu setzen. Kaltes Wasser und Sodalösung sind bei der Reinigung der Gefäße nicht zu verwenden. Zapfhähne an Milchgefäßen und Milchwagen sollen aus einwandfreiem Material bestehen oder gut verzinnt sein. Versand- und Standgefäße sind mit deutlichen, unabnehmbaren, dem Inhalt entsprechenden Bezeichnungen zu versehen. Die Verwendung von Milchgefäßen zu anderen Zwecken ist zu untersagen. Beim Melken und bei der Milchbeförderung ist die größte Sauberkeit geboten. Die zur Aufbewahrung von Verkaufsmilch dienenden Räume sollen sauber gehalten, täglich gelüftet und kühl gehalten, als Schlaf- oder Krankenzimmer nicht benutzt werden und auch mit solchen nicht in offener Verbindung stehen. Inwieweit Erkrankungen, namentlich an ansteckenden Krankheiten, in der Haushaltung des Milchgewinners oder Verkäufers gesundheitspolizeiliche Maßregeln erfordern, unterliegt je nach dem Einzelfalle der Entscheidung des beamteten Arztes.

Die Stallprobe, welche eintritt, wenn behauptet wird, daß die beanstandete Milch dieselbe Beschaffenheit habe, wie sie am Gewinnungsort entnommen sei, ist binnen drei Tagen zur gleichen Zeit, zu welcher die beanstandete Milch gewonnen wurde, in Gegenwart des beanstandenden Beamten vorzunehmen. Es kann sich dabei immer nur um Vollmilch handeln. Der Entlastungsbeweis der Stallprobe kann als mißlungen gelten, wenn 1. zu einem die Milch verschlechternden Fütterungsverfahren übergegangen ist, 2. zwischen der Beschaffenheit der beanstandeten und der aus dem Stalle genommenen Probe Unterschiede in der Art sich ergeben, daß das spezifische Gewicht um 2 Grade abweicht, und 3. der Fettgehalt der Stallprobe um mehr als 0,3 %, ihre Trockensubstanz um mehr als 1 % höher befunden wird.

Einen in mancher Hinsicht von dem vorstehenden preußischen Ministerialerlaß abweichenden Standpunkt nimmt die Verordnung des Ministeriums des Innern für das Königreich Sachsen vom 23. Juni 1899[1]) ein, welche die nachfolgenden Bestimmungen enthält:

Die örtlichen Vorschriften über den Verkehr mit Milch sollen nach folgenden Gesichtspunkten einer Nachprüfung unterzogen werden: Als Vollmilch ist Milch zu bezeichnen, welcher nichts zugesetzt und weggenommen ist, als abgerahmte Milch solche, der nur Rahm ohne Anwendung künstlicher Mittel, als Zentrifugenmilch solche, der nur Rahm durch maschinelle Kraft entzogen ist. Die Zulässigkeit des Handels mit Vollmilch darf nicht davon abhängig gemacht werden, daß dieselbe einen bestimmten Fettgehalt oder ein bestimmtes spezifisches Gewicht hat, doch kann vorgeschrieben werden, daß Vollmilch, wenn sie nicht einen bestimmten Fettgehalt oder spezifisches Gewicht hat, nur unter Deklaration verkauft werden darf. Der Fettgehalt ist tunlichst so zu normiren, daß die benachbarte Landwirtschaft bei sachgemäßem Betriebe ihn auch regelmäßig zu erzielen imstande ist; auch soll dem Produzenten die Möglichkeit geboten werden, durch die Stallprobe nachzuweisen, daß in seinem Stalle der geforderte Fettgehalt nicht erzielt werden kann. Milch, welcher nichts hinzugesetzt oder genommen ist, darf nicht bloß deshalb als gefälscht bezeichnet, beschlagnahmt oder eingezogen werden, weil sie einen bestimmten Fettgehalt oder spezifisches Gewicht nicht hat oder nicht vorschriftsmäßig deklariert ist. Die Einziehung der zum Verkauf gestellten Milch und die öffentliche

[1]) Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes 1900, 6; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, 3, 373.

Bekanntgabe derjenigen, welche gegen die regulativmäßigen Vorschriften gefehlt haben, bleiben auf solche Fälle beschränkt, in denen dies nach allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen zulässig ist. Ohne gleichzeitige Gewährung von Entschädigungen dürfen Proben von Verkaufsmilch nicht entnommen werden. Vor der Probenahme soll die Milch gründlich umgerührt werden. Zur Feststellung einer Verfälschung oder Strafbarkeit wegen Nichtbeachtung der polizeilichen Bestimmungen bedarf es einer Untersuchung durch Sachverständige. Die Aufsicht über den Milchhandel ist tunlichst durch Einführung des Deklarationszwanges auszuüben. Wenn frische Vollmilch als „Kindermilch" verkauft werden soll, kann verlangt werden, daß sie nachweislich von Kühen stammt, deren Haltung, Fütterung und Gesundheitszustand von einem beamteten Tierarzte dauernd überwacht wird und zu Bedenken keinen Anlaß gibt. Eine Kontrolle des Stalles bezw. der Milcherzeugung kann jederzeit, auch ohne Antrag des Verkäufers, erfolgen, jedoch lediglich durch die örtlich zuständige Behörde unter Zuziehung eines Sachverständigen. Der Erlaß von Vorschriften über die Pflicht der Anzeige des Milchgewerbebetriebes, über die Beaufsichtigung der Verkaufsräume und der Verkaufsgefäße, über Ausschluß erkrankter Personen vom Milchverkauf, über den Ausschluß des Verkaufs schmutziger, fehlerhafter, verdorbener oder von kranken Tieren stammender Milch ist zulässig, indes innerhalb solcher Grenzen, daß der Milchhandel dadurch nicht unnötig erschwert wird; besonders darf der Verkauf von Milch aus verseuchten Gehöften, sofern derselbe nach den seuchengesetzlichen Vorschriften statthaft ist, nicht bloß deshalb, weil das Gehöft verseucht ist, untersagt werden.

II. Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken.

1. Der Rahm. Die Milch läßt sich durch Aufrahmung oder Zentrifugieren in einen mehr oder weniger fettreichen Teil, den Rahm, und in einen anderen, fettarmen Teil, die Magermilch, trennen. Je nach Art der Entrahmung schwankt der prozentige Fettgehalt des Rahms zwischen weiten Grenzen. Weniger fettreicher Rahm wird gewöhnlich als „Kaffeerahm" oder „Kaffeesahne" und fettreicherer als „Schlagrahm" oder „Schlagsahne" verkauft.

Ein Fettgehalt von 10 % dürfte als der Niedrigstgehalt für Rahm anzusehen sein. Wie die Milch, so darf auch der Rahm beim Verkaufe noch nicht so stark gesäuert sein, daß er beim Aufkochen gerinnt.

Der Wert des Rahmes wird einzig durch dessen Fettgehalt bedingt und kann wie folgt berechnet werden:

Ist a der ortsübliche Marktpreis eines Liters Milch in Pfennigen und F der prozentige Fettgehalt des Rahms, so erhält man annähernd den Wert eines Liters Rahm (x) aus der Gleichung:

$$x = \frac{a \cdot F}{3,4} \text{ Pfennige.}$$

Kostet z. B. das Liter Milch 17 Pf. und wäre F = 10, so erhielte man x = 50 Pf.

2. Die Magermilch enthält nach den älteren Aufrahmungsverfahren gewöhnlich nicht über 0,5 %, nach dem Zentrifugalverfahren durchweg 0,1—0,3 % Fett.

Auch die Magermilch des Handels darf noch nicht so weit gesäuert sein, daß sie das Aufkochen nicht mehr verträgt, ohne zu gerinnen. Verfälscht wird sie zuweilen durch Zusatz von Wasser.

Für den Nachweis des Wasserzusatzes genügt, wenn man sicher ist, daß eine Magermilch vorliegt, in den meisten Fällen die Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Dasselbe beträgt für reine Magermilch bei 15° im Mittel 1,0345 und schwankt gewöhnlich zwischen 1,032 und 1,0365; die fettfreie Trockensubstanz der Magermilch stellt sich im Mittel auf etwa 9 % und schwankt für die meisten Fälle

zwischen etwa 8 und 10 %. Für den sicheren Nachweis einer Wässerung dienen die bei Vollmilch (S. 490 u. 492) angeführten Untersuchungen bezw. Berechnungen.

3. Die Buttermilch. Ungewässerte, bei regelrechtem Buttern gewonnene Buttermilch hat ein spezifisches Gewicht von 1,032 — 1,035 bei 15° und einen Fettgehalt von 0,3 — 0,8 %.

4. Die Molken. Der Wert der Molken hängt wesentlich von deren Gewinnungsart ab; ein Wert von allgemeiner Gültigkeit läßt sich nicht angeben; er ist im wesentlichen durch den Milchzucker (4,5—5,5 %) bedingt; denn bei etwa 93,94 % Wasser enthalten sie nur wenig Stickstoffsubstanz (0,5—1,0 %), wenig Fett (0—0,5 %) und 0,4—0,6 % Mineralstoffe. Das spezifische Gewicht schwankt gleich dem des Milchserums im allgemeinen von 1,027—1,029.

Untersuchungsverfahren.

Die chemischen Untersuchungsverfahren für Rahm, Magermilch, Buttermilch und Molken sind im allgemeinen dieselben wie die für Milch, doch sind unter Umständen geringere (z. B. bei Fettbestimmung im Rahm) oder größere (z. B. bei Magermilch) Substanzmengen zu verwenden, als sie bei den einzelnen Verfahren schon angegeben sind. Ferner ist zu beachten, daß die Fleischmannsche Formel auf diese Milcherzeugnisse nicht anwendbar ist. Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken:

a) Fettbestimmung im Rahm. Bei dem Gottlieb-Röseschen Verfahren empfiehlt es sich, die Anmerkungen No. 1 und 6 (vergl. S. 454) besonders zu beachten.

Beim acidbutyrometrischen Verfahren empfehlen N. Gerber und M. M. Craandijk[1]) in den dem Apparate beigegebenen Becherchen 5 g Rahm abzuwägen und in besonders angegebener Weise das Becherchen in die Butyrometer einzufügen. Da die Ergebnisse bei diesem Verfahren stets zu hoch ausfallen, empfehlen Gerber und Craandijk von dem abgelesenen Fettgehalte 0,50 % abzuziehen. Zutreffendere Ergebnisse werden nach M. Kämnitz[2]) erhalten, wenn man in Rücksicht zieht, daß die Butyrometer auf Grund der Annahme eines mittleren spezifischen Gewichtes der Milch von 1,03 kalibriert sind, der Rahm aber ein niedrigeres spezifisches Gewicht, z. B. bei 30 % Fett ein solches von 1,000 hat. Man wägt etwa 50 g Rahm in einem 200 ccm-Kolben ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und bestimmt das spezifische Gewicht (s) dieses verdünnten Rahmes, sowie seinen Fettgehalt (b) in der bei Milch üblichen Weise; alsdann berechnet sich der Fettgehalt des Rahmes (f) nach der Gleichung:

$$f = \frac{2b \cdot 1.03}{s}.$$

b) Fettbestimmung in der Magermilch. Für die Fettbestimmung nach dem acidbutyrometrischen Verfahren gibt die neueste Gebrauchsanweisung (Juli 1904) folgende Vorschrift: Sobald die Magermilch in der Säure gelöst ist, müssen die Butyrometer, ehe sie in die Zentrifuge oder das Wasserbad gelegt werden, 2—3 Minuten anfangs schwach, nachher mäßig stark geschüttelt werden; hierdurch wird die Ausschleuderung des Fettes bedeutend erleichtert. Um sicher zu sein, daß alles Fett abgeschieden ist, empfiehlt es sich, die Proben zwei- bis dreimal je 2—3 Minuten mit mindestens 700 Touren in der Minute zu schleudern und vor jeder Schleuderung einige Minuten im Wasserbade von 60—70° zu er-

[1]) Milch-Ztg. 1898, 27, 273.
[2]) Ebenda 1898, 27, 694.

wärmen. Bei geheizten Zentrifugen genügt ein einmaliges, 6—8 Minuten langes Zentrifugieren mit 800—1000 Touren in der Minute. Für die Fettbestimmung in Magermilch, Buttermilch und Molken empfehlen sich in erster Linie die sog. Präzisions-Butyrometer mit ihren im oberen Teile verengten Lumen, da sie eine bequemere und schärfere Ablesung gestatten.

Zu erwähnen ist noch, daß bei Milch, die im erwärmten Zustande einer starken mechanischen Behandlung (z. B. Weiterbeförderung mittels Ejektors) unterworfen worden ist, und ebenso bei homogenisierter Milch (vergl. unten) infolge der Zerteilung der Milchfettkügelchen in feinste Teile die Fettbestimmungen nach den Extraktions-Verfahren namentlich bei Magermilch zu niedrige Ergebnisse liefern sollen. Auf das Gottlieb-Rösesche sowie das acidbutyrometrische Verfahren soll diese Behandlung ohne Einfluß sein.[1])

III. Milchdauerwaren.

Hierher gehören:

1. pasteurisierte, sterilisierte und homogenisierte Milch,
2. mit oder ohne Zuckerzusatz eingedickte Milch, Magermilch, Rahm oder Molken, die entweder sterilisiert oder nicht sterilisiert sind,
3. Milchtafeln und Milchpulver.

Über Verfälschungen dieser Erzeugnisse ist bis jetzt sehr wenig bekannt geworden. Sicher weiß man nur, daß man es versuchte, eingedickte Magermilch als eingedickte Milch zu verkaufen oder statt ganzer schwach entrahmte Milch zu verwenden. Pasteurisierte und sterilisierte Milch darf nicht braungelb gefärbt sein und an der Oberfläche keine Butterklumpen oder Fettaugen zeigen. Milchtafeln und Milchpulver müssen frei von ranzigem Geruch und von Frischhaltungsmitteln (ausgenommen Zucker) sein.

Bei der Beurteilung dieser Stoffe wird man sich auf eine chemische Untersuchung nicht beschränken dürfen, sondern wird auch häufig noch eine mikroskopische und bakteriologische Prüfung, sowie eine Prüfung auf Haltbarkeit und Frischhaltungsmittel vornehmen müssen.

Der Gang der Untersuchung ist im allgemeinen derselbe wie bei der Milch, doch ist im besonderen über die Untersuchungsverfahren und die Anhaltspunkte für die Beurteilung noch folgendes hervorzuheben:

1. Pasteurisierte, sterilisierte und homogenisierte Milch.

Die chemische Zusammensetzung der pasteurisierten und sterilisierten Milch ist natürlich dieselbe wie die der verwendeten frischen Milch; auch gelten für dieselbe die gleichen Regeln zum Nachweise von Fälschungen. Besondere Vorsicht ist bei der pasteurisierten und sterilisierten Milch darauf zu verwenden, daß etwa ausgeschiedene größere Fetttröpfchen oder -klümpchen vor der Abwägung der Probe möglichst gut verteilt werden. Unter Umständen kann durch schwaches Erwärmen diese Verteilung sehr befördert werden.

Weiterhin aber ist bei pasteurisierter und sterilisierter Milch durch eine bakteriologische Untersuchung festzustellen, wie weit dieselbe keimfrei ist, und namentlich ist auf das Vorhandensein von Frischhaltungsmitteln ein besonderes Augenmerk zu richten.

Die homogenisierte Milch wird nach dem Verfahren von Gaulin in der Weise hergestellt, daß die auf 85° vorgewärmte Milch unter einem Druck von 250 Atmosphären durch sehr feine Kanäle zwischen zwei federnden, fest aufeinander-

[1]) Vergl. Milch-Ztg. 1903, **32**, 337, 481 u. 577.

gepreßten Achat- und Metallflächen hindurchgepreßt wird. Hierdurch werden die Milchfettkügelchen in feinste Tröpfchen zerteilt und eine derartige Milch rahmt im sterilisierten Zustande selbst bei längerem Aufbewahren nicht auf, sondern zeigt eine vollkommen gleichmäßige — homogene — Beschaffenheit.

Nach P. Buttenberg[1]) erhält man bei homogenisierter Milch nach den Extraktionsverfahren (Adams usw.) zu niedrige Fettgehalte, während nach dem Gottlieb-Röseschen sowie dem acidbutyrometrischen Verfahren richtige Ergebnisse erhalten werden.

2. Eingedickte Milch, Milchtafeln und -pulver.

Das Eindicken der Milch und die Herstellung von Milchpulver erfolgt meist durch mehr oder minder starkes Einkochen derselben in Vakuumapparaten.

Die Milchpulver enthalten meist nur noch 4—6 % Wasser; ihre sonstige Zusammensetzung entspricht der Zusammensetzung der Trockensubstanz der verwendeten Milch oder Magermilch.

Bei der Untersuchung von eingedickter Milch kommt es vor allem auf eine gleichmäßige Durchmischung der Probe für die einzelnen Bestimmungen an, die im allgemeinen in derselben Weise erfolgen wie bei Milch, nur sind natürlich entsprechend geringere Substanzmengen in Arbeit zu nehmen. Auch kann man in der Weise verfahren, daß man die Proben vor der Untersuchung in der Wassermenge löst, die zur Lösung für den Gebrauch vorgeschrieben ist, und, wenn es an solchen Vorschriften fehlt, in so viel Wasser, daß die Lösung ein spezifisches Gewicht von etwa 1,032 erreicht.

Um annähernd zu ermitteln, wie weit die Eindickung bei eingedickter Milch ohne Zuckerzusatz getrieben worden war, dividiert man mit der gefundenen Trockensubstanz in die Zahl 1250. Der Quotient a besagt dann, daß die ursprüngliche Milch annähernd im Verhältnis von 100 : a eingedickt worden ist.

Bei eingedickter Milch nimmt man, um eine gleichmäßige Mischung zu erzielen, aus der Büchse eine etwas größere Menge heraus und treibt sie durch ein Drahtsieb.

1. Bestimmung des Wassers bezw. der Trockensubstanz. Zur Bestimmung des Wassergehaltes bezw. der Trockensubstanz werden 1,0—2,0 g der gesiebten Probe mit etwa 5 ccm Wasser vermengt, in einer flachen Schale auf dem Wasserbade eingedampft und so lange bei 105° getrocknet, bis Gewichtsbeständigkeit eingetreten ist. Bei Anwendung einer größeren Menge Substanz muß dieselbe mit Sand eingetrocknet werden und kann dann die Trockensubstanz zugleich zur Fettbestimmung benutzt werden. Am sichersten trocknet man auch hier den Rückstand vollständig bei 100° im Vakuum aus. Im übrigen vergl. oben S. 469 unter Vollmilch.

2. Bestimmung des Fettes. Sie geschieht im allgemeinen nach dem oben unter Vollmilch S. 452 u. ff. angegebenen Verfahren; doch sind von dem Präparate stets entsprechende geringere Substanzmengen in Anwendung zu bringen. Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken: Für die gewichtsanalytischen Fettbestimmungen können als Aufsaugungsmittel nach E. Rieter[2]) nur Gips und Papier empfohlen werden. Bei mit oder ohne Rohrzucker-Zusatz eingedickter Milch ist das aräometrische Verfahren nicht brauchbar; ebensowenig ist bei mit Rohrzucker eingedickter Milch das gewöhnliche Babcocksche Verfahren, das von Liebermann und Szekely sowie das von Schmid und Bondzynski brauchbar.

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 964.
[2]) Schweizer. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1903, **41**, 39.

Beim Gerberschen acidbutyrometrischen Verfahren verdünnt man die genau abgewogene Substanz mit 9 Teilen Wasser und verfährt im übrigen wie gewöhnlich; nur muß man sich stets durch mehrmaliges Erwärmen auf 70° und mehrmaliges Zentrifugieren von der vollständigen Ausscheidung des Fettes überzeugen. Die Ergebnisse sind natürlich, der Verdünnung entsprechend, mit 10 zu multiplizieren. Auch empfiehlt es sich hierbei, das spezifische Gewicht der verdünnten Milch zu bestimmen und das oben (S. 498) für die Bestimmung des Fettgehaltes im Rahm Gesagte bei der Berechnung des Fettgehaltes zu berücksichtigen.

Die Bestimmung des Fettes kann auch gleichzeitig mit der der Stickstoff-Substanz in der nachstehend unter 3. angegebenen Weise erfolgen.

3. Bestimmung der Proteinstoffe. Die Proteinstoffe können bei den pulverförmigen Milcherzeugnissen entweder nach Kjeldahl (S. 138) als Gesamt-Stickstoff-Substanzen oder bei kondensierter Milch ebenso zweckmäßig nach Ritthausen (S. 470) bestimmt werden. Nach letzterem Verfahren werden 2 g der gesiebten Probe mit etwa 400 ccm Wasser verdünnt und genau wie natürliche Milch S. 470 weiter behandelt. Da mit den Proteinstoffen zugleich auch alles Fett ausgefällt wird, so kann der Niederschlag zugleich zur Fettbestimmung benutzt werden. Man nimmt alsdann das vorher getrocknete und gewogene Filter samt Niederschlag mittels eines Platinspatels aus dem Trichter, wickelt dasselbe in eine Papierrolle und bringt es in den Soxhletschen Extraktionsapparat, indem man den Trichter sowie den Platinspatel mit Äther abspült. Der entfettete Niederschlag wird sodann über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis er hellblau und erdig aussehend geworden ist, worauf man ihn bis zur Gewichtsbeständigkeit im Luftbade weiter trocknet und wägt; die Masse wird zuerst vorsichtig, dann stärker geglüht, die Asche gewogen und in Abzug gebracht.

4. Bestimmung des Zuckers. Den Milchzuckergehalt der ohne Rohrzuckerzusatz eingedickten Milch wie der Milchpulver bestimmt man, nachdem man sich durch die mikroskopische Untersuchung von der Reinheit derselben überzeugt hat, meistens aus der Differenz der Summe der übrigen festen Bestandteile und der Trockensubstanz. In der mit Rohrzuckerzusatz eingedickten Milch läßt sich die Menge des zugesetzten Rohrzuckers annähernd berechnen, wenn man annimmt, daß der ursprüngliche Gehalt der Milch an Milchzucker 60% des Gehaltes derselben an Fett + Stickstoffsubstanz + Asche beträgt.

Die direkte Bestimmung des Milchzucker-Gehaltes kann in derselben Weise wie bei Milch — natürlich unter Berücksichtigung der in jedem Falle anzuwendenden Substanzmengen — nach den Verfahren von Scheibe (vergl. S. 470) ausgeführt worden, doch sind diese Bestimmungen bei gleichzeitigem Vorhandensein von Saccharose stets etwas ungenau.

Zum qualitativen Nachweis, ob eine eingedickte Milch oder ein Milchpulver mit Rohrzuckerzusatz hergestellt ist, kann nach Cayaux,[1] C. E. Carlson[2]) und Utz[3]) die Seliwanoffsche Reaktion mit Resorcin und Salzsäure dienen.

Die quantitative Bestimmung des Saccharosegehaltes in eingedickter Milch zwecks Ausführung des Zuckersteuergesetzes soll nach dem Beschlusse des

[1]) Pharm. Zentralhalle 1898, 39, 503; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 238.

[2]) Pharm. Zentralhalle 1903, 44, 133; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 304.

[3]) Milch-Ztg. 1903, 32, 632.

Bundesrates vom 18. Juni 1903[1]) nach Anlage E der Ausführungsbestimmungen in folgender Weise erfolgen:

„100 g der Milchprobe werden abgewogen, mit Wasser zu einer leicht flüssigen Masse verrührt und in einen Meßkolben von 500 ccm Raumgehalt gespült. Die Flüssigkeit wird darauf mit etwa 20 ccm Bleiessig versetzt, mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert.

Vom Filtrat werden 75 ccm in einen Kolben von 100 ccm Raumgehalt gebracht und, wenn erforderlich, mit etwas Tonerdebrei versetzt. Darauf wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt, filtriert und nach Anlage C polarisiert.[2])

Ferner werden 75 ccm desselben Filtrats mit 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 versetzt, nach Vorschrift der Anlage B invertiert,[3]) zu 100 ccm aufgefüllt und filtriert, worauf wiederum die Polarisation für 20° bestimmt wird. Hiernach berechnet sich der Gehalt Z der eingedickten Milch an Rohrzucker aus der Gleichung:[4])

$$Z = 1{,}25\,(1{,}016\,.\,P - J),$$

worin P die vor der Inversion, J die nach der Inversion gefundene Polarisation bedeutet."

„**Beispiel:** Die Polarisation P sei + 28,10, die Polarisation J werde zu — 0.30 ermittelt. Setzt man diese beiden Zahlenwerte für P und J in die eben angegebene Formel ein, so erhält man:

$$Z = 1{,}25\,(1{,}016\,.\,28{,}10 + 0.30) = 36{,}06.$$

Demnach ist der Gehalt der eingedickten Milch an Rohrzucker zu 36,1 vom Hundert anzunehmen."

L. Grünhut und S. H. R. Riiber[5]) haben sich eingehend mit der Bestimmung des Rohrzuckers in der eingedickten Milch beschäftigt und halten die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz (vom 28. Oktober 1897!) für empfehlenswert, wenn

a) die eingedickte Milch zur Beseitigung des schädlichen Einflusses der Multirotation des Milchzuckers mit siedendem Wasser übergossen und die Lösung dann erkalten gelassen wird;

b) bei der Polarisation vor und nach der Inversion genau die Temperatur von 20° eingehalten wird;

c) zur Berechnung die Clerget-Herzfeldsche Formel $Z = \frac{100\,(P - J)}{131{,}84 - 0{,}05\,J}$ angewendet wird;

---

[1]) Zentralbl. f. das Deutsche Reich 1903, 284; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 1082. vergl. auch weiter unten unter „Rohrzuckerfabrikation".

[2]) Nach der Anlage C der Ausführungsbestimmungen vom 18. Juni 1903 darf für die Bestimmung der Polarisation für Zwecke der Steuerverwaltung nur ein Halbschattensaccharimeter benutzt werden. Für dieses entspricht bei Beobachtung im 200 mm-Rohre ein Grad Drehung einem Gehalte von 0,26 g Zucker in 100 ccm Flüssigkeit bei der Normaltemperatur von 20°; das Normalgewicht beträgt also 26 g in 100 ccm.

[3]) Nach der Anlage B der Ausführungsbestimmungen vom 18. Juni 1903 wird die zu invertierende Zuckerlösung (75 ccm) in einem 100 ccm-Kölbchen mit 5 ccm Salzsäure (1,19) versetzt und im Wasserbade auf 67—70° erwärmt. Auf dieser Temperatur wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Umschütteln gehalten; da das Anwärmen $2^1/_2$—5 Minuten dauern kann, wird die Arbeit $7^1/_2$—10 Minuten in Anspruch nehmen; in jedem Falle soll sie in 10 Minuten beendet sein.

[4]) Über die Herleitung dieser Formel vergl. die Ausführungsbestimmungen vom 28. Oktober 1897. (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, **38**, Anhang S. 1.) In der Formel ist die erforderliche Korrektur für das Volumen des Niederschlages bereits berücksichtigt.

[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1900, **39**, 19.

d) als Klärmittel nur Bleiessig verwendet wird;

e) zur Korrektur des durch das Volumen des Niederschlages bedingten Fehlers das Scheiblersche Verfahren der doppelten Verdünnung angewendet wird, anstatt des allgemeinen Korrektions-Faktors 0,962 in der Bundesratsvorschrift. Bringt man dieselbe Substanzmenge mit denselben Reagentienmengen das eine Mal auf das Volumen V und das andere Mal auf das Volumen 2 V, so verhalten sich die Polarisationen der beiden Filtrate P_v und P_{2v} zueinander wie $(V-x):(2V-x)$, worin x das Volumen des Niederschlages bedeutet; es ist dann $(V-x):(2V-x)=P_v:P_{2v}$. Hieraus kann x berechnet und die dementsprechende Korrektur für das Volumen des Niederschlages angebracht werden.

Das Inversionsverfahren von A. W. Stokes und R. Bodmer,[1]) bestehend in 7—10 Minuten langem Kochen der Lösung mit 2%-iger Zitronensäure, führt zwar ebenfalls eine vollständige Inversion der Saccharose ohne eine Veränderung des Milchzuckers herbei, allein die Einwirkung der Zitronensäure auf die Polarisation ist, wie Grünhut und Riiber[2]) bemerken, noch nicht hinreichend bekannt und für die von Stokes und Bodmer vorgeschlagenen Bestimmungen des Zuckers vor und nach der Inversion nach dem Reduktionsverfahren fehlen noch die erforderlichen, für die verschiedenen Mengenverhältnisse beider Zuckerarten besonders zu ermittelnden Tabellen. S. H. R. Riiber und C. N. Riiber[3]) bedienen sich einer besonderen Korrektur bei dem Reduktionsverfahren und haben auf diese Weise ebenfalls hinreichend genaue Ergebnisse erhalten.

5. Bestimmung der Asche. 2—5 g der gut durchgemischten Probe werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet und wie bei Vollmilch S. 471 verascht.

6. Bei der Untersuchung von eingedickter Milch ist außerdem noch Rücksicht zu nehmen auf einen etwaigen Gehalt an Frischhaltungsmitteln, welche wie bei Milch nachgewiesen werden, und ferner bei eingedickter Milch sowohl als auch bei Milchpulvern auf etwa vorhandene Schwermetalle, welche von den Aufbewahrungsgefäßen oder dergl. in dieselbe gelangt sein können.

7. Anhaltspunkte zur Beurteilung. Verfälschungen sind bis jetzt bei eingedickter Milch nur insofern vorgekommen, als sie aus teilweise oder ganz entrahmter Milch hergestellt und unter Verschweigung dieses Umstandes als kondensierte Milch schlechthin oder gar kondensierte Vollmilch in den Handel gebracht worden ist.

Diese Ungehörigkeit läßt sich aber leicht durch eine Bestimmung des Fettes und der Stickstoff-Substanz feststellen. Da in der natürlichen Kuhmilch im allgemeinen auf 100 Teile Stickstoff-Substanz 100—110 Teile Fett kommen, so muß dieses Verhältnis auch in der kondensierten Milch vorhanden sein, wenn sie unter der einfachen Bezeichnung „kondensierte Milch“ oder gar „kondensierte natürliche Kuhmilch“ in den Handel gebracht wird. Ist dagegen weniger Fett als Stickstoff-Substanz vorhanden, so ist der Verdacht, daß abgerahmte Milch verwendet worden ist, um so größer, je erheblicher diese Differenz ist.

IV. Käse.

Unter „Käse“ versteht man die aus der Milch abgeschiedene und in eine bestimmte Form gebrachte Masse der Stickstoff-Substanz, entweder des Kaseins (Parakaseins oder eigentlichen Kaseins) oder des Albumins, die je nach der verwendeten Milch bezw. je nach dem verwendeten Milcherzeugnis wechselnde Mengen Fett neben Mineralstoffen und geringen Mengen Milchzucker einschließt.

[1]) Analyst 1885, **10**, 62 und Chem. News 1885, **51**, 193; Chem. Centralbl. 1885, 522.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1900, **39**, 19.
[3]) Ebenda 1901, **40**, 97.

Wenn die Abscheidung der Stickstoff-Substanz durch Zusatz von Lab oder durch eine absichtlich herbeigeführte Säuerung der Milch geschieht, so besteht die abgeschiedene Stickstoff-Substanz aus Kasein, und man unterscheidet zwischen Lab- und Sauermilch-Käsen, welche wiederum in Hart- und Weichkäse unterschieden werden. Erfolgt die Abscheidung durch Kochen der von dem Kasein befreiten Milch nach vorherigem Zusatz von saurer Molke, so besteht die Käsemasse aus dem Albumin der Milch. Diese Käse heißen Zigerkäse, wozu auch die durch Eindicken der gesamten Molken gewonnenen käseähnlichen Erzeugnisse: der Mysost in Schweden und Norwegen und der in Österreich sowie der Schweiz bereitete Schottensick, gehören.

Außer Kuhmilch dient auch Schafmilch zur Bereitung von Käse, so bei dem bekannten Roquefort-Käse; der Arenauten-Käse besteht aus Ziegen- und Schafmilch; ebenso wird Ziegenmilch für sich allein, Renntiermilch in Schweden und Lappland, Büffelmilch in Italien zur Bereitung von Ziegen-, Renntier- bezw. Büffelkäse verwendet.

Man teilt die Käse je nach dem Fettgehalt ein in überfette oder Rahmkäse, vollfette, fette, halbfette und magere; man kann mit J. Herz[1]) annehmen, daß auf je 1 Teil Fett entfallen an fettfreier Trockenmasse:

bei überfetten Käsen weniger als	vollfetten Käsen	fetten Käsen	halbfetten Käsen	mageren Käsen mehr als
0,67 Tle.,	0,67—1,25 Tle.,	1,25—2,0 Tle.,	2,0—3,0 Tle.,	3 Teile.

Die fettfreie Trockensubstanz besteht vorwiegend aus Stickstoff-Substanz neben geringen Mengen von Mineralstoffen, Milchzucker und organischen Säuren.

Die frische Käsemasse macht meist eine durch Bakterien und sonstige Pilze hervorgerufene Reifung durch, durch deren Art und Dauer die Eigenschaften der zahlreichen Käsearten bedingt sind. Auch das eingeschlossene Fett und der Milchzucker erleiden hierbei eine Umsetzung.

Die bei dieser Reifung gebildeten Bestandteile sind im wesentlichen folgende:

Kasein, Kaseo-Glutin, Albumosen (Kaseosen), Peptone, Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Phenylamidopropionsäure), Ammoniak, Milchsäure, flüchtige Fettsäuren (Buttersäure u. a.).

Käsefehler.

Beim Reifen und Lagern des Käses treten nicht selten eine Reihe von sog. Käsefehlern oder -krankheiten auf, nämlich:[2])

1. Das Blähen des Käses ist einer der am häufigsten vorkommenden Käsefehler; es macht sich im Innern des Käses an der Bohrung, im Äusseren an der Form des Käses und auch meist am Geschmack desselben bemerkbar. Es ist die Folge des Vorhandenseins einer zu großen Zahl gasproduzierender Mikroorganismen, wobei in den meisten Fällen der Milchzucker das Material liefert.[3])

2. Die sogenannten Gläsler sind Käse ohne Lochung. Sie sind im Geschmack usw. meist normal und haben nur den einen im Handel ins Gewicht fallenden Fehler, daß sie eben ohne Lochung sind.

---

[1]) Deutsche Landw. Presse 1896, 869.

[2]) Nach den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich" Heft I, S. 75. Berlin 1897.

[3]) Eine Zusammenstellung der eine starke Gärung in der Milch und demnach eine Blähung im Käse leicht verursachenden Bakterien und Pilze findet sich in: L. Adametz: „Über die Ursachen und Erreger der abnormalen Reifungsvorgänge beim Käse" S. 54—55.

3. Das Blauwerden der Käse. Es tritt am häufigsten auf bei mageren Backsteinkäsen und ist ebenfalls die Folge der Tätigkeit einer in der Milch enthaltenen Bakterie oder zuweilen auch die Folge der Gegenwart von Eisenrost im Käse. Im ersteren Falle greift der Fehler im Käse allmählich immer weiter um sich und wird auch von einem Käse auf den andern übertragen. Das Auftreten kleiner ultramarinblauer Punkte im Edamer Käse, welches in neuerer Zeit in Holland häufig aufgetreten ist und von Hugo de Vries näher beschrieben wurde, wird verursacht durch eine Bakterie, welche Beijerinck in solchen Käsen gefunden und als Bacillus cyaneofuseus bezeichnet hat.[1])

4. Das Rotwerden der Käse (Bankrotwerden bei den Backsteinkäsen) und ähnliche Färbungen sind nicht minder Erscheinungen, welche durch das Wachstum bestimmter Pilze (Bakterien- oder Schimmelpilze) hervorgerufen werden. So werden rote Flecken auf Weichkäsen und auch, wiewohl seltener, auf Hartkäsen durch zwei von Adametz aufgefundene „Rote Käsemikrokokken" erzeugt, ebenso die rote Färbung der Rinde, der äußeren Schichten und selbst des Innern durch eine von Schaffer aufgefundene und von Demme näher beschriebene Torula-Art, Saccharomyces ruber. Milch, welche mit dieser Torula infiziert ist, erregt bei Kindern Erbrechen und Darmkatarrh. Adametz fand ferner auf einem Emmenthaler Käse mit rotbrauner Rinde einen Schimmelpilz, der diese Farbe erzeugt, und auf Weichkäsen mit runden, orangegelben bis ziegelroten Flecken eine Oidium-Art (Oidium aurantiacum). Der letztgenannte Pilz wirkt aber auch bei der regelrechten Reifung der Weichkäse, insbesondere des Briekäses, mit.

5. Das Schwarzwerden der Käse wird ebenfalls durch das Wachstum bestimmter Pilze verursacht. Als Ursache dieses Fehlers wurde von Hüppe eine Schimmelhefe (braune oder schwarze Schimmelhefe), von Adametz ein Hyphenpilz, Cladosporium herbarum *Link*, gefunden. Adametz hält ferner zwei von Wichmann im Quellwasser gefundene braunschwarze Schimmelpilze, sowie einen von ihm ebenfalls aus Quellwasser isolierten schwarzen Rippenschimmel, sowie die von Marpmann aus Milch gezüchtete schwarze Hefe, Saccharomyces niger, eine Torula-Art, und ferner noch das Dematium pullulans für gelegentliche Ursachen der Schwarzfärbung der Käse. Nach C. Besana[2]) kann auch durch Bildung von Schwefeleisen im Käse infolge Verwendung von eisenhaltigem Wasser, von eisenhaltigen Gefäßen und infolge von Zersetzung des Kaseins ein Schwarzwerden des Käses bedingt werden.

6. Bei überreifen Hart- und Weichkäsen, besonders bei wasserreichen, überreifen, mageren Backsteinkäsen zeigt sich häufig eine starke Mißfärbung der Käsemasse mit Abtönung ins Gelbliche oder Grauliche. Es darf wohl angenommen werden, daß auch hier nur das Überhandnehmen einer bestimmten Pilz- oder Bakterienart die Schuld trägt.

7. Das Bitterwerden der Käse ist eine Erscheinung, welche bei normalem Reifungsvorgang zu gewisser Zeit regelmäßig eintritt, aber auch bei reifem Käse sich zeigt und als ein Fehler angesehen wird. Daß es sich hierbei um ein durch die Tätigkeit gewisser peptonisierenden Bakterien gebildetes peptonartiges Erzeugnis handelt, ist wohl zweifellos. Aus bitterem Käse direkt gezüchtet ist bis jetzt nur ein Pilz, dem diese Eigenschaft bestimmt zugeschrieben werden muß, das ist der von E. von Freudenreich rein gezüchtete Micrococcus casei amari.

8. Weitere Reifungsfehler sind das Weißschmierigsein der Käse, wenn der Käsekeller zu kalt und feucht ist; das Schimmeligwerden, wenn infolge trockner Luft im Keller die Rinde der Käse spaltet und Schimmelpilze Gelegenheit haben, sich in den Spalten festzusetzen usw.

Das sogenannte Laufendwerden der Weichkäse besteht in einer Verflüssigung der reifen und überreifen Teile durch Einwirkung der Wärme.

Krankheitserreger sind bis jetzt im Käse nicht nachgewiesen, weil sie in demselben kaum geeignete Lebensbedingungen finden. Namentlich für Typhus- und Cholerabakterien ist nachgewiesen, daß sie sich nur ganz kurze Zeit im Käse lebensfähig erhalten können. Die nach Genuß von Knetkäse in Norwegen nicht selten auftretenden Darmerkrankungen

[1]) Botan. Ztg. 1891, 49 ff., No. 43 u. 7.
[2]) Chem.-Ztg. 1897, 21, 265.

werden nach Holst durch eine der Koli-Gruppe angehörende Bakterienart hervorgerufen.

Mehrfach ist auch über ein Käsegift berichtet. Die Natur wie Entstehungsweise desselben sind aber bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

Verfälschungen und Verunreinigungen des Käses.

Die am häufigsten vorkommende Verfälschung der Käse besteht in der Unterschiebung von Mager- oder Halbfettkäsen für Fettkäse, ferner darin, daß das der Milch entzogene Fett durch Margarine oder andere Fette ersetzt und die so bereiteten Margarine- oder Kunstkäse als echte Käse verkauft werden. Indes hat die Margarinekäse-Fabrikation bis jetzt in Deutschland keine nennenswerte Verbreitung gefunden.

Zu einigen Käsesorten macht man absichtlich stärkemehlhaltige Zusätze (z. B. bei Kartoffelkäse), in anderen Fällen mag diese Beimengung unter Verschweigung dieses Umstandes, ebenso wie die von mineralischen Zusätzen (Gips, Kreide usw.), zur Verfälschung verwendet werden.

Der Käse pflegt ebenso wie Butter künstlich gefärbt zu werden, jedoch werden durchweg nur unschädliche Farben verwendet.

Als zufällige Beimengungen sind anzusehen: geringe Mengen von Blei, Kupfer und Eisen, herrührend aus den Herstellungsgefässen oder der Verpackung.

Die chemische Untersuchung des Käses.[1])

Probenahme und Vorbereitung der Käseproben.

„Der zur Untersuchung gelangende Teil darf nicht nur der Rindenschicht oder dem inneren Teile entstammen, sondern muß einer Durchschnittsprobe entsprechen. Bei großen Proben entnimmt man mit Hilfe eines Käsestechers senkrecht zur Oberfläche ein zylindrisches Stück, bei kugelförmigen Käsen einen Kugelausschnitt. Kleine Käse nimmt man ganz in Arbeit. Die zu entnehmende Menge soll mindestens 300 g betragen.

Die Versendung der Käseprobe muss entweder in gut gereinigten, schimmelfreien und verschließbaren Gefäßen von Porzellan, glasiertem Tone, Steingut oder Glas oder in Pergamentpapier eingehüllt geschehen.

Harte Käse zerkleinert man vor der Untersuchung auf einem Reibeisen; weiche Käse werden mittels einer Reibkeule in einer Reibschale zu einer gleichmäßigen Masse verarbeitet."

Gesichtspunkte für die chemische Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Käseuntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung und diese kann sich erstrecken:

a) auf Feststellung der Art des Käses, ob aus Vollmilch, halbfetter oder magerer Milch hergestellt, durch eine Fettbestimmung oder besser durch eine Fett-, Stickstoff- und Trockensubstanz- (Wasser-) Bestimmung und Feststellung des Fettgehaltes der Trockensubstanz und des Verhältnisses von Fett zu Stickstoff-Substanz;

b) auf Prüfung des Fettes auf Reinheit zur Beantwortung der Frage, ob Milchfettkäse oder Margarinekäse vorliegt;

c) auf Ermittelung eines etwaigen Gehaltes an Stärkemehl, Gips, Kreide und an Metallen (Kupfer, Blei, Zink);

d) auf den Nachweis des Reifegrades durch Bestimmung der löslichen Eiweißstoffe, bezw. des löslichen Stickstoffes überhaupt.

1. Bestimmung des Wassers. Etwa 3—5 g der möglichst fein zerriebenen oder zu einem gleichmäßigen Brei verrührten Käsemasse werden in einer tarierten,

[1]) Soweit die Untersuchungsverfahren der auf Grund des § 12 des Reichsgesetzes vom 15. Juni 1897 vom Bundesrate am 22. März 1898 erlassenen „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen" (Zentralbl. f. d. Deutsche Reich 1898, **26**, 201) entnommen sind, haben wir sie durch „Anführungszeichen" kenntlich gemacht.

mit 20—30 g ausgeglühtem Sand und einem Glasstäbchen beschickten Platinschale mit dem Sande innig vermischt und, wenn möglich, unter zeitweiligem Umrühren bei 100—105° oder noch besser im Vakuum bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

K. Windisch[1]) empfiehlt, nur 1—2 g Käse und auf je 1 g Käse 10 g Sand zu verwenden, im Wasserdampf-Trockenschranke zunächst 10 Minuten zu trocknen, dann nochmals zu verreiben, wiederum 2 Stunden zu trocknen, zu wägen und dann zur Kontrolle nochmals $^1/_2$ Stunde zu trocknen.

Das von Alex. Müller[2]) vorgeschlagene Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Fett und Wasser dürfte für praktische Zwecke wohl zu umständlich sein; es mag daher hier nur darauf verwiesen werden.

2. Bestimmung des Fettes. Zur Bestimmung des Fettes dienen folgende Verfahren:

a) Ausziehen des getrockneten Käses mit Äther. Man bringt etwa 3—5 g Käsemasse in einen Mörser, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet, und erwärmt den Mörser einige Stunden im Wasserdampf-Trockenschranke. Darauf zerreibt man die Masse mit Sand, füllt diese Mischung in eine fettfreie Papierhülse, spült die Schale mit Äther aus und zieht die Mischung 4 Stunden im Fettextraktionsapparat mit Äther aus. Darauf wird der Inhalt der Papierhülse nochmals fein zerrieben und abermals etwa 2 Stunden ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und darauf gewogen.

Aus Magerkäse wird nach M. Siegfeld[3]) aber trotz zweimaligen Ausziehens nicht die gesamte Fettmenge gewonnen.

Bei überreifen Käsen und solchen, welche Zusätze (Kräuter usw.) erfahren haben, empfiehlt A. Devarda[4]) das Rohfett durch Auflösen in kaltem Äther zu reinigen, wobei Nichtfette, die in warmem Äther löslich waren, zurückbleiben.

b) Ausschütteln der mit Salzsäure gekochten Käsemasse mit Äther. Stefan Bondzynski[5]) hat das Verfahren zur Fettbestimmung in der Milch von W. Schmid und Stan. Bondzynski (vergl. S. 455) auch zur Bestimmung des Fettes im Käse angewendet und sich dabei des kalibrierten Röhrchens mit den beiden kugelförmigen Erweiterungen bedient. A. Kirsten[6]) empfiehlt dieses Verfahren.

E. Ratzlaff[7]) schlägt neuerdings folgende Abänderung des Verfahrens von St. Bondzynski vor: 3—5 g Käse werden in einem Kölbchen von etwa 30 ccm Inhalt abgewogen und mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 bis zur vollständigen Lösung unter Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt und dann noch 8—10 Minuten im schwachen Sieden erhalten, wobei sich die Flüssigkeit braunrot färbt. Nach der Abkühlung wird sie in ein Gottliebsches Rohr (vergl. S. 454) gegossen und das Kölbchen 2—3-mal mit im ganzen 25 ccm Äther nachgespült. Darauf werden noch 25 ccm Petroläther hinzugegeben und im übrigen wie bei der Fettbestimmung in der Milch nach Gottlieb-Röse verfahren. M. Siegfeld[8]) empfiehlt dieses Verfahren.

[1]) Arb. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1898, **14**, 506.
[2]) Landw. Jahrbücher 1872, **1**, 68; vergl. „Vereinbarungen" Heft I, S. 77.
[3]) Milch-Ztg. 1904, **33**, 289.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897, **36**, 751.
[5]) Ebenda 1894. **33**, 186.
[6]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 742.
[7]) Milch-Ztg. 1903, **32**, 65.
[8]) Ebenda 1904, **33**, 289.

K. Windisch gibt ebenfalls diesem Verfahren den Vorzug; er empfiehlt aber, zur Aufschließung ein Erlenmeyer-Kölbchen zu verwenden und die angewendeten Äthermengen zu wägen. Er verfährt folgendermaßen:

3—5 g Fettkäse oder 10 g (oder mehr) Magerkäse werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 (auf 3 g Käse 10 ccm, auf 10 g 20 ccm) auf dem Drahtnetze erhitzt. Sobald die Auflösung erfolgt ist, gibt man nach dem Erkalten Wasser (auf 10 ccm Salzsäure 20—30 ccm, auf 20 ccm 40 ccm Wasser) hinzu, tariert das Ganze (einschl. des zu verwendenden Korkstopfens) auf einer Wage, die noch 0,01 g anzeigt, gibt darauf 80—120 g mit Wasser gesättigten Äther hinzu, verschließt das Kölbchen mit dem Korkstopfen und wägt wieder; das Gemenge wird nun 2—3 Minuten kräftig geschüttelt. Nachdem es darauf $^1/_2$—1 Stunde gestanden und die ätherische Schicht sich klar abgesetzt hat, gießt man einen Teil derselben in ein tariertes Kölbchen, verschließt das erste Kölbchen wieder mit dem Korkstopfen und wägt es zurück. Die abgegossene ätherische Fettlösung wird bei niedriger Temperatur verdunstet und das Fett nach dem Trocknen (1 Stunde) im Wasserdampf-Trockenschranke gewogen.

Die Berechnung des prozentigen Fettgehaltes erfolgt nach der Gleichung:

$$x = \frac{100\,b\,.\,d}{a\,(c - d)},$$

in welcher bedeutet:

a das Gewicht der angewendeten Käsemenge,
b „ „ des zugesetzten wassergesättigten Äthers,
c „ „ der abgegossenen Ätherfettlösung,
d „ „ des in c enthaltenen Fettes,
x den prozentigen Fettgehalt des Käses.

c) Acidbutyrometrisches Verfahren von Gerber.[1]) Unter gewissen Umständen wird man sich zur Fettbestimmung in Käsen auch dieses Verfahrens bedienen können. Da dasselbe indes mitunter, z. B. bei harten Magerkäsen, nur schwierig ausführbar ist, außerdem den Apparaten Gebrauchsanweisungen beigegeben werden, so soll hier von einer Beschreibung des Verfahrens abgesehen werden.

8. Bestimmung des Stickstoffs. 1. Zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs werden 1—2 g Käsemasse in der oben S. 137—139 beschriebenen Weise nach Kjeldahl verbrannt.

Soll der Stickstoff auf Stickstoff-Substanz bezw. Kasein umgerechnet werden, so dürfte sich bei Käsen, welche nur eine schwache Reifung durchgemacht haben, die Anwendung des Kasein-Faktors 6,37 (vergl. S. 470) empfehlen; dagegen dürfte bei stark gereiften Käsen schon der Faktor 6,25 reichlich hoch sein. Jedenfalls empfiehlt es sich im Untersuchungsbericht den verwendeten Faktor stets anzugeben.

2. Für die Trennung und Bestimmung der durch die Reifung gebildeten löslichen Stickstoff-Verbindungen haben L. L. van Slyke und E. B. Hart[2]) Verfahren ausgearbeitet, auf die hier nur verwiesen werden kann. Vergl. ferner auch S. 208 u. ff.

[1]) Vergl. Milch-Ztg. 1898, **27**, 449; 1903, **32**, 65 u. 147; 1904, **33**, 353, 433 u. 510; Referate in Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, **2**, 242; 1904, **7**, 409 u. 410; 1905, **9**, 569—570.

[2]) Amer. Chem. Journ. 1903, **29**, 150; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 168.

4. Bestimmung des Milchzuckers. Der Milchzucker wird meistens aus der Differenz der Summe von (Wasser + Kasein + Fett + Salze) von 100 angenommen. Wenn derselbe direkt bestimmt werden soll, so muß die Käsemasse zuerst entfettet werden; man zieht deshalb eine bestimmte Menge (etwa 5 g) besonders mit Äther aus oder verwendet einen aliquoten Teil (etwa die Hälfte) der bei der Fettbestimmung erhaltenen entfetteten Masse, zieht diese mit Wasser aus, bringt auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem aliquoten Teil des wässerigen Auszuges den Milchzucker wie bei Vollmilch (S. 470).

5. Bestimmung der freien Säure (Milchsäure). „10 g Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge vereinigt, filtriert und auf 200 ccm aufgefüllt. In 100 ccm der Flüssigkeit titriert man nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung die freie Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge. Die Säure des Käses ist auf Milchsäure zu berechnen; 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge entspricht 0,009 g Milchsäure."

6. Bestimmung der Mineralstoffe. 1. Die Bestimmung der Gesamt-Mineralstoffe geschieht wie üblich durch vorsichtiges Veraschen von etwa 5—10 g Käse nach S. 471.

Um das namentlich bei fettreichen Käsen beim Veraschen eintretende Spritzen zu vermeiden, empfiehlt A. Kirsten[1]) ein am Rande umgebogenes aschenfreies Filter in die Platinschale über den Käse zu legen.

2. Den Gehalt an Kochsalz bestimmt man in der wässerigen Lösung der Asche oder einem aliquoten Teil derselben durch Titration des Chlors mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, indem man die Asche in Wasser löst, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen bringt und hiervon einen aliquoten Teil nimmt.

3. Einen etwaigen Zusatz von „Käsereifen", welche neben Kochsalz vorwiegend aus Natriumkarbonat bezw. Natriumbikarbonat bestehen, wird man, wenn nennenswerte Mengen davon zugesetzt sind, in der Weise nachzuweisen suchen, daß man neben dem Chlorgehalte auch den Natrongehalt bestimmt und ermittelt, ob ein wesentlicher Überschuß an Natron vorhanden ist.

7. Untersuchung des Käsefettes auf Reinheit.

A. Abscheidung des Fettes aus dem Käse. Soll das Käsefett auf Reinheit, d. h. daraufhin untersucht werden, ob es reines Milchfett oder ein Gemisch von diesem mit Fremdfetten ist, oder endlich, ob es fast ganz aus Fremdfetten besteht, so muß man eine größere Menge desselben aus dem Käse darstellen. Hierzu sind in dem letzten Jahrzehnt eine große Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden. K. Windisch[2]) hat dieselben in einer eingehenden Arbeit kritisch auf ihre Brauchbarkeit geprüft und kommt darin zu dem Ergebnisse, daß, falls es sich um das Studium der Veränderungen des Fettes beim Reifen des Käses handelt, man das Gesamtfett nach dem Säure-Verfahren (vergl. c S. 510 und oben S. 507) abscheiden und zur Untersuchung verwenden muß.

Zur Untersuchung des Käsefettes auf Reinheit dagegen darf man nur die neutralen Käsefette verwenden, da diese im reifen und überreifen Käse im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung[3]) haben, wie im frischen Käse.

Zur Gewinnung des Neutralfettes kann man dieses unmittelbar nach den Verfahren a und b abscheiden oder aber zunächst die sauren Fette nach den Ver-

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, 1, 751.

[2]) Arb. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1900, 17, 281—440; Autoreferat in Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, 4, 1146—1150.

[3]) Nur in vollständig verdorbenen und ungenießbaren Käsen trifft dies nicht zu.

fahren c und d abscheiden und diese alsdann neutralisieren. Die brauchbarsten Verfahren sind folgende:

a) Verfahren von A. Devarda.[1]) 50—100 g des von der Rinde befreiten Käses werden in kleine Stücke geschnitten — wohl besser auf einer Reibe zerrieben — oder mit wenig Wasser in einer Reibschale verrieben und in einer Wolfbauerschen Scheideflasche[2]) mit 50—80 ccm Wasser, 100—150 ccm Äther und mit 2 Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Das Ganze wird fleißig geschüttelt und so lange mit verdünnter Kalilauge versetzt, bis die wässerige Flüssigkeit deutlich rot gefärbt bleibt. Darauf wird das Ganze noch einige Male gehörig geschüttelt. Die nach kurzer Zeit sich abscheidende Ätherfettschicht wird abgezogen, nötigenfalls filtriert und der Äther abdestilliert. Das so gewonnene Fett wird bei 100° getrocknet und, wenn notwendig, nochmals filtriert.

b) Verfahren von A. Kirsten.[3]) 50—100 g der zerriebenen, zerdrückten oder sonstwie zerkleinerten Käsemasse werden (bei wasserarmen Hartkäsen unter Zusatz von etwas Wasser) in einer großen Reibschale mit Äther zu einem dünnen Brei zerrieben. Gleichzeitig wird zur Neutralisation der freien Säure so viel stark verdünnte Kalilauge zugegeben, bis eine deutlich alkalische Reaktion[4]) nachweisbar ist. Der Brei wird in Soxhletsche Schüttelflaschen gefüllt und in diesen durch kräftiges Umschütteln mit mehrmals erneuerten Äthermengen versetzt, die mindestens $^1/_2$ Stunde mit der Käsemasse in Berührung bleiben. Zur besseren Abscheidung der Ätherfettlösung kann man die Flaschen in der Soxhletschen Handschleuder (vergl. S. 456) zentrifugieren. Trübe Fettlösungen werden filtriert, der Äther abdestilliert und das Fett unter schwachem Durchleiten von trocknem Wasserstoff bei 100° getrocknet.

c) Verfahren von K. Windisch.[5]) 50—100 g zerkleinerte Käsemasse werden in einer Reibschale mit der $1^1/_2$—2-fachen Menge Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 zerrieben, die Mischung in ein Becherglas übergeführt und im kochendem Wasserbade erhitzt, bis das Fett sich als klare ölige Schicht an der Oberfläche der braunen bis violetten Flüssigkeit abgeschieden hat. Darauf stellt man das Becherglas in eiskaltes Wasser, bis das Fett erstarrt ist, hebt die Fettscheibe heraus, spült sie mit kaltem Wasser gut ab, bringt sie in eine Porzellanschale, gibt zur Entfernung etwa in dem Fette enthaltener kleiner Mengen Salzsäure Wasser hinzu, erwärmt bis zum Schmelzen des Fettes und rührt Wasser und Fett mit einem Glasstabe leicht durcheinander. Man läßt das Fett wieder erstarren, hebt die Fettscheibe ab, trocknet sie mit Filtrierpapier sorgfältig ab, schmilzt sie und filtriert das getrocknete Fett durch ein trocknes Filter.

Auf diese Weise erhält man das Neutralfett einschl. der im Käse vorhandenen freien und der darin in Form von Seifen vorhandenen Fettsäuren. Um das für die Prüfung auf Reinheit allein zu untersuchende Neutralfett zu erhalten, löst man das erhaltene Fett in Alkohol und Äther, setzt einige Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung hinzu und versetzt die Lösung unter starkem Umschütteln

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897, **36**, 751.

[2]) Diese Flasche hat in der Mitte eine starke Einschnürung und besteht somit gleichsam aus zwei verbundenen Kugeln.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1898, **1**, 742.

[4]) In der Vorschrift ist nicht angegeben, wie dieselbe nachgewiesen werden soll; da die Beschreibung des Verfahrens sich in der Arbeit von A. Kirsten unmittelbar an das Devardasche Verfahren anschließt, so darf wohl angenommen werden, daß auch hier 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt werden sollen.

[5]) Arb. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1898, **14**, 554 und 1900, **17**, 281.

oder Rühren so lange mit wässeriger Kalilauge, bis alle Fettsäuren neutralisiert sind, wobei meist 2 Schichten entstehen, da die zuzusetzende Kalilaugemenge durchweg sehr beträchtlich ist. Alkohol und Äther dunstet man darauf auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur ab, kühlt dann stark, hebt den erstarrten Neutralfettkuchen ab, trocknet ihn mit Filtrierpapier, schmilzt das Fett bei niedriger Temperatur und filtriert es durch ein trocknes Filter.

d) Abscheidung durch Erwärmen. „200—300 g zerkleinerte Käsemasse werden im Trockenschranke auf 80—90° erwärmt. Nach einiger Zeit schmilzt das Käsefett ab; es wird abgegossen und durch ein trocknes Filter filtriert." Für die Untersuchung auf Reinheit muß aus dem so erhaltenen Fette zunächst nach der unter c angegebenen Weise das Neutralfett dargestellt werden.

Bei diesem Verfahren, welches nur bei fetten und überfetten Käsen gute Ergebnisse liefert, erhält man nur einen Teil des Gesamtfettes; auch eignet es sich im allgemeinen besser für Hartkäse als für Weichkäse.

B. **Untersuchung des Käsefettes.** „Das Käsefett wird nach denselben Grundsätzen wie Butterfett untersucht. Handelt es sich um Margarinekäse, so ist noch folgende Prüfung des Käsefettes auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehalts des Käsefettes.

1 ccm Käsefett wird mit 9 ccm Baumwollsamenöl, das, nach dem unten S. 557 beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem unten S. 556 angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat das Käsefett den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muß die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten."

8. Nachweis von sonstigen Beimengungen.

a) Fremde Farbstoffe. Beim Käse pflegen dieselben Farbstoffe wie bei Butter — nur werden sie beim Käse in alkalischer Lösung, bei Butter dagegen in Öllösung zugesetzt — angewendet zu werden; auch kann der Nachweis in ähnlicher Weise erfolgen wie bei Butter (vergl. weiter unten S. 562).

b) Kupfer, Blei, Zink usw., die unter Umständen aus den Herstellungsgefäßen oder durch die Verpackung in den Käse geraten können, lassen sich durch Einäschern unter Zusatz von Soda und Salpeter, Lösen der Asche in Salpetersäure oder Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff usw. nachweisen.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Kupfer und Zink kann man die Käsemasse auch mit Vorteil durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören und in der so gewonnenen Lösung diese Metalle in üblicher Weise bestimmen (vergl. S. 203).

c) Fremde mineralische Zusätze (Gips, Kreide usw.), welche früher als Verfälschungsmittel des Käses hier und da Verwendung gefunden haben sollen, erkennt man durch Untersuchung der Asche, die bei reinem Käse neben Kochsalz vorwiegend nur phosphorsauren Kalk enthält.

Ebenso wird man zum Nachweise der sog. Käsereifen (vergl. oben S. 509) eine ausführliche Aschen-Untersuchung ausführen und dabei insbesondere das Verhältnis von Chlor zum Natrium in Rücksicht ziehen müssen.

d) Mehl bezw. Kartoffelbrei. Zu ihrem qualitativen Nachweis wird die zerriebene Käsemasse entfettet, dann mit Wasser ausgezogen und der Rückstand unter Zusatz von Jodlösung unter dem Mikroskop untersucht.

Die quantitative Bestimmung der Stärke erfolgt im entfetteten Rückstande nach den oben (S. 239) angeführten Verfahren. Besonders dürfte sich für die Bestimmung des Stärkegehaltes im Käse das Mayrhofersche Verfahren (S. 241) eignen, bei dem eine vorherige Entfettung der Käsemasse nicht erforderlich ist.

e) Käsegift. C. Vaughan[1]) hat aus Käsen; deren Genuß die Erkrankung von 300 Personen zur Folge gehabt hatte, durch Ausziehen mit Alkohol und Verdampfen des letzteren bei niedriger Temperatur nadelförmige Kristalle dargestellt, welche auf der Zungenspitze eine scharfe, brennende Empfindung, Trockenheit und Konstriktion im Schlunde. sowie Diarrhoe hervorriefen. Er stellte einen wässerigen Auszug aus dem Käse her, versetzte mit Natronlauge im Überschuß, schüttelte mit Äther durch, ließ diesen in der Kälte verdunsten, löste den Rückstand in Wasser und schüttelte abermals mit Äther durch; beim Verdunsten dieses Ätherauszuges im Vakuum hinterblieben dieselben nadelförmigen Kristalle, welche die obigen Wirkungen hervorriefen. Wurde der wässerige Auszug verdunstet, so wirkte der Rückstand nicht giftig; mithin scheint das Gift bei oder unter 100° flüchtig zu sein. Diese Kristalle gaben keine Alkaloidreaktion.

L. Dokkum[2]) und Lepierre[3]) wollen dagegen in giftigen Käsen ptomainähnliche Körper nachgewiesen haben, welche wie die Ptomaine Alkaloidreaktion zeigten.

9. Bakteriologisch-mikroskopische Untersuchung (Nachweis von Käsefehlern).

Die Käsekrankheiten (Käsefehler) lassen sich, sofern sie nicht durch äußerliche Färbung sich kundgeben, nur durch den Nachweis des Erregers mittels bakteriologisch-mikroskopischer Untersuchung erkennen und feststellen; bezüglich letzterer muß auf die bakteriologischen und milchwirtschaftlichen Sonderwerke verwiesen werden.

Anhaltspunkte für die Beurteilung des Käses.

1. Nachweis von fremden Fetten (Margarinekäse). Hierfür sind im allgemeinen die für die Beurteilung des Butterfettes in Frage kommenden Gesichtspunkte maßgebend. Die Untersuchungen sind stets an den Neutralfetten des Käses (vergl. oben S. 509) anzustellen. Diese haben bei reinen Käsen im reifen Zustande nach K. Windisch[4]) annähernd dieselbe Zusammensetzung (Reichert-Meißlsche Zahl, Verseifungszahl, Refraktometerzahl, Jodzahl) wie das Fett des frischen Käses, bezw. der zur Herstellung des Käses verwendeten Milch.[5]) Die sauren Käsefette (vergl. oben S. 507 u. 510) dagegen zeigen bei reifen Käsen eine beträchtliche Erniedrigung der Reichert-Meißlschen Zahl, Verseifungszahl und Refraktometerzahl und eine starke Erhöhung der Jodzahl gegenüber dem Fette der betreffenden frischen Käse.

Da bei vorschriftsmäßig hergestellten Margarinekäsen in Deutschland usw. das verwendete Fett 5% Sesamöl enthalten muß, so kann auch der Nachweis des Sesamöles durch die Furfurol-Reaktion (vergl. unten S. 556) zur Erkennung von Margarinekäsen dienen.

2. Rahm-, Fett-, Halbfett- und Magerkäse. Zur Entscheidung der Frage, ob zur Herstellung eines Käses Rahm bezw. Gemische von Rahm und Vollmilch oder Vollmilch oder Magermilch bezw. Gemische von Vollmilch und Magermilch gedient haben, ist das Verhältnis von Stickstoff-Substanz zum Fett maßgebend.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1886, **10**, 146 und Chem. Centralbl. 1886, 70 und 405.
[2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 1894, **6**, 213; Chem. Centralbl. 1894, II, 485.
[3]) Milch-Ztg. 1894, **23**, 591.
[4]) Arb. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1900, **17**, 281.
[5]) Nur bei völlig verdorbenen und ungenießbaren Käsen trifft dies nicht mehr zu.

Da im Vollmilchkäse (Fettkäse) der Fettgehalt etwas höher oder gleichhoch zu sein pflegt wie der Gehalt an Stickstoff-Substanz, so ist Halbfett- oder Magerkäse als vorliegend anzusehen, wenn im fraglichen Käse der Gehalt an Fett geringer ist als der an Stickstoff-Substanz. In Rahmkäsen muß der Fettgehalt beträchtlich höher sein als der Gehalt an Stickstoff-Substanz.

3. Als verfälscht sind Käse anzusehen, welche Zusätze von stärkemehlhaltigen Stoffen (Kartoffelbrei und dergl.) erhalten haben, ohne daß dies deutlich bezeichnet ist oder aus der Art des Käses hervorgeht. An anorganischen Zusätzen darf der Käse nur Kochsalz erhalten: etwaige Zusätze von Gips, Kreide usw., die allerdings wohl zu den Seltenheiten gehören dürften, sind natürlich als Fälschungen zu bezeichnen.

4. Die mit den Krankheiten (Fehlern) behafteten Käse, wie blauer (S. 505, No. 3), roter (No. 4), mißfarbener (No. 5) und bitterer (No. 7) Käse, sind als minderwertig bezw. verdorben zu bezeichnen.

5. Bei der Beurteilung des Reifungsgrades der Käse ist zu beachten, daß bei den verschiedenen Käsesorten im genußfähigen Zustande und auch bei den einzelnen Sorten in verschiedenem Reifungsgrade innerhalb weiter Grenzen schwankende Mengen löslicher Stickstoff-Verbindungen vorhanden sind, so daß diese im allgemeinen keinen zuverlässigen Maßstab für die Beurteilung des Käses abgeben.

V. Untersuchung der Labpräparate.

Die Wirkung der Labpräparate ist abhängig von der Temperatur, der Labmenge und der Beschaffenheit der Milch.

Das ursprünglich von Fr. Soxhlet ausgearbeitete, dann von W. Fleischmann[1]) veränderte Verfahren zur Untersuchung der Labpräparate auf ihren Wirkungswert hat außer durch eine Reihe anderer Forscher von A. Devarda[2]) eine weitere Ergänzung und Verbesserung erfahren, die vorwiegend darin beruhen, daß letzterer für diese Untersuchung nicht nur stets eine normale Mischmilch, sondern auch die Anwendung eines Kontrolllabs verlangt, dessen Wirkungswert ein- für allemal unter Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaßregeln festgestellt wurde. Hierdurch soll die erforderliche Unabhängigkeit von der stets schwankenden Beschaffenheit der Milch erreicht werden.

A. Devarda verfährt wie folgt:

200 ccm frische normale Kuhmilch werden in einen etwa 300 ccm fassenden Glaskolben gebracht und zunächst auf 35° vorgewärmt, hierauf mit 2 ccm der Lablösung versetzt und sogleich unter gleichzeitigem sanftem Schütteln des Kolbens die Zeit notiert, wozu man sich einer genauen Sekundenuhr (am besten mit arretierbarem Sekundenzeiger) zu bedienen hat. Man senkt nun ein Thermometer in die Milch ein und stellt den Kolben in ein auf etwa 36° erwärmtes Wasserbad, worauf man fortwährend durch langsames sanftes Neigen des Kolbens die Art des Abrinnens der Milch an der Glaswand beobachtet und fortan fest im Auge behält. Die Milch wird nach einigen Minuten dickflüssig und an der Glaswand käsig und fadenziehend abrinnen. Da diese Erscheinung immer plötzlich eintritt, so ist dieselbe mit der Uhr in der Hand und möglichst scharf festzustellen. Während der ganzen Einwirkungszeit muß die Milch genau die Temperatur von 35° haben.

Betreffs der Stärke, in welcher die Lablösungen bei dem Versuche anzuwenden sind, mögen folgende Regeln gelten:

a) Bei Labflüssigkeiten verdünnt man 10 ccm Labflüssigkeit mit Wasser auf 200 ccm.

b) Bei Labpulvern werden genau abgewogene 1,25 g des Pulvers mit Wasser auf 200 ccm gelöst.

---

1) W. Fleischmann, Das Molkereiwesen, 1875, S. 757.

2) Landw. Versuchs-Stationen 1896, 47, 401.

Die allgemeine Formel zur Berechnung des Wirkungswertes geht unter Benutzung der Lösungen von den vorgeschriebenen Konzentrationen über in:

$$\text{für die Labflüssigkeit } w = \frac{80000}{t}$$

$$\text{und für Labpulver } w = \frac{640000}{t}$$

1. Eigenschaften, Titerstellung und Anwendung des Kontrolllabs. Als Kontrolllab wählt man zweckmäßig ein gutes Labpulverpräparat des Handels von mittlerer Stärke. Dasselbe soll homogen und vollkommen trocken sein, nur geringe Mengen von Mineralstoffen enthalten und sich in Wasser klar auflösen. In einem gut verschlossenen Glase im Dunkeln aufbewahrt, darf dasselbe auch nach ein bis zwei Jahren weder eine Änderung in der Zusammensetzung, noch in seiner Stärke zeigen. Sehr zu empfehlen ist es, immer ein Kontrolllab von annähernd gleicher Stärke zu wählen. Devarda benutzte zu diesem Zwecke stets ein Labpulver von der Stärke 100000 (Gerinnungszeit etwa 6 Minuten), welches aus einem viel stärkeren Labpräparate durch Verdünnen mit gepulvertem Zucker (Raffinade) hergestellt wurde. Die Lablösungen müssen unbedingt jedesmal frisch bereitet werden.

2. Für die Bestimmung des Wirkungswertes des Kontrolllabs (Titer) ist eine normale Milch unbedingt notwendig, und zwar eine „Mischmilch", die einem Stalle mit größerem Viehstande entnommen wird, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Milch nur von gesunden Kühen, welche rationell gefüttert und in den verschiedenen Stufen der Laktation sich befinden, verwendet werden darf. Die Milch solcher Kühe, welche kurze Zeit vor oder nach dem Abkalben stehen, ist dabei auszuschließen. Von der mit aller Sorgfalt und Reinlichkeit gemolkenen und gesammelten Mischmilch wird nun ein Durchschnittsmuster von etwa 1 l entnommen und sofort auf 15° abgekühlt. Erst nachdem dieselbe durch wiederholtes Umgießen von der Kohlensäure befreit und gleichmäßig gemengt ist, wird diese Milch zur Labprüfung verwendet.

Eine wenn auch nur wenige Stunden alte Milch ist für die Prüfung des Kontrolllabs zu verwerfen.

Als endgültigen Wirkungswert eines Kontrolllabs nimmt man das Mittel von wenigstens 12 Bestimmungen an, welche mit Frühmilch zu verschiedener Zeit, jedoch unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden.

Ist der richtige Wirkungswert des Kontrolllabs einmal festgestellt (Titer des Kontrolllabs), so wird dasselbe jedesmal benutzt, wenn es sich um die Bestimmung des Wirkungswertes eines unbekannten Labpräparates handelt, und zwar ebensowohl bei Anwendung einer normalen als anormalen Milch.

3. Bestimmung des Wirkungswertes der Labpräparate des Handels unter Anwendung des Kontrolllabs. Sowohl von dem Versuchslab als auch von dem Kontrolllab werden jedesmal frische Lösungen, und zwar von den früher angegebenen Stärken bereitet und unter Anwendung einer und derselben Milch die entsprechenden Gerinnungszeiten bestimmt. Die mit dem Versuchs- und dem Kontrolllab vorgenommenen Bestimmungen sind immer unter den ganz gleichen Bedingungen auszuführen, wie es bei der ursprünglichen Titerstellung des Kontrolllabs geschah.

Bezüglich der für solche Bestimmungen zu benutzenden Milch ist folgendes zu bemerken: Ist die verfügbare Milch eine bestimmt reine und zugleich frisch gemolkene und die Stärke der beiden Lablösungen nicht zu weit voneinander verschieden, dann sind die mit den beiden Lablösungen gefundenen Gerinnungszeiten wirklich proportional und vergleichbar. In allen anderen Fällen. welche in der Praxis am meisten vorkommen, nämlich wenn über die Reinheit und Frische der Milch nicht die volle Sicherheit herrscht, ist die Versuchsmilch vorher bei 75—80° durch $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden zu sterilisieren, weil nur dann die mit den beiden Lablösungen erhaltenen Ergebnisse vergleichbar sind.

Wenn mit einer beliebigen Milch unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen sowohl der Wirkungswert des Versuchslabs als auch des Kontrolllabs festgestellt wurde, dann geschieht das Richtigstellen des ersteren nach folgender einfachen Proportion:

W, W_1 seien die für Normalmilch geltenden Wirkungswerte des Kontroll- bezw. Versuchslabs und t, t_1 die mit einer anormalen Milch für das Kontroll- bezw. Versuchslab gefundenen Gerinnungszeiten, so ist:

$$\text{für Labpulver } W_1 = W \frac{t}{t_1}$$

$$\text{und für Labflüssigkeiten } W_1 = W \frac{t}{8\,t_1}.$$

Hat man die Labstärke einer Labessenz (bezw. eines Labpulvers) ermittelt und will wissen, wieviel davon zur Dicklegung einer bestimmten Menge Milch (etwa 500 l) erforderlich ist, so verfährt man wie folgt:

Ist die Labstärke bei 35° in 40 Minuten zu 11268 gefunden, so ist 11268 : 1 = 500 : x (x = 0,044 l), d. h. man gebraucht zur Dicklegung von 500 l Milch von dieser Labessenz 44 ccm.

Will man in 20 Minuten dicklegen, so muß man die doppelte Menge Lab anwenden. Wird das Dicklegen bei anderen Temperaturen als bei 35° bewirkt, so muß die Labstärke hierfür besonders bestimmt werden.

Die Kosten des Dicklegens von etwa 1000 l Milch bei 35° in 40 Minuten bei einem Preise der Labflüssigkeit von 2 M. für 1 l erfährt man, wenn die Labstärke wie oben 11268 ist, nach der Gleichung:

$$11268 : 1000 = 200 : y \quad (y = 17{,}7 \text{ Pf.}),$$

d. h. die Dicklegung von 1000 l Milch bei 35° in 40 Minuten kostet 17,7 Pf.

L. Lindet[1]) hat neuerdings ein Verfahren zur Schätzung der Menge des durch Lab koagulierbaren Kaseins bei der Käsebereitung vorgeschlagen, auf das hier nur verwiesen werden kann.

---

[1]) Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1902, **19**, 1061; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1903, **6**, 234.

Speisefette und -öle.

Für Speisezwecke finden sowohl Fette und Öle des Tierreiches wie des Pflanzenreiches Verwendung.

Sie bestehen aus den Triglyzeriden der Fettsäuren; von letzteren herrschen Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure (Leinölsäure) am meisten vor. Während man bis vor kurzem annahm, daß die Triglyzeride vorwiegend als einfache, d. h. als Tripalmitin, Tristearin, Trioleïn usw. vorhanden seien, haben neuere Untersuchungen zu dem Ergebnis geführt, daß in den natürlichen Fetten auch gemischte Triglyzeride verschiedener Zusammensetzung vorkommen, z. B. Palmitodistearin im Rinds- und Hammeltalg, Heptadekyldistearin im Schweinefett, Oleodiheptadekylin im Olivenöl, Oleopalmitostearin im Kakaofett usw.

Mono- und Diglyzeride sind bisher in den frischen natürlichen Fetten nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen worden; sie kommen aber wahrscheinlich in ranzigen Fetten und Ölen vor. Außer dem Glyzerin enthalten alle natürlichen Fette und Öle noch geringe Mengen von aromatischen Alkoholen (Cholesterin, Phytosterin).

Die tierischen Fette bestehen aus Triglyzeriden, in denen Palmitin-, Stearin- und Ölsäure vorherrschen; neben diesen kommen in verschiedenen Fetten geringe Mengen Linolsäure und im Butterfett noch erhebliche Mengen von Glyzeriden niederer Fettsäuren (Buttersäure, Kapron-, Kapryl-, Kaprinsäure) vor. Sämtliche tierischen Fette (einschl. des Butterfettes) enthalten ferner geringe Mengen (0,1—0,5 %)[1] Cholesterin und kein Phytosterin.

Die pflanzlichen Fette bestehen vorwiegend aus Triglyzeriden, in denen Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure neben Palmitin- und Stearinsäure vorherrschend sind; neben diesen finden sich in den verschiedenen Fetten und Ölen noch besondere Fettsäuren, z. B. Kapron-, Kapryl-, Kaprinsäure und Laurinsäure im Kokosfett, Arachin- und Lignocerinsäure im Erdnußöl, Rapin- und Erucasäure im Rüböl. Alle pflanzlichen Fette enthalten ferner mehr oder minder geringe Mengen (0,2—1,2 %)[2] Phytosterin.

Bei dieser großen Ähnlichkeit in der Zusammensetzung der Fette des Tier- und Pflanzenreiches ist es im allgemeinen nicht möglich, geringe Mengen eines Fettes in einem Fettgemische nachzuweisen, geschweige denn seine Menge genau zu bestimmen. Nur lassen sich auf Grund des Phytosteringehaltes selbst geringe Mengen der meisten Pflanzenfette in Tierfetten bestimmt nachweisen und einzelne

[1]) Einschließlich geringer Mengen von Farbstoffen usw. Im Lebertran fand A. Bömer 0,8 % und im Eieröl sogar 4,5 % Cholesterin.

[2]) Diese Zahlen beziehen sich auf den Gesamtgehalt an unverseifbaren Bestandteilen; letztere enthalten aber bei manchen Ölen nicht unwesentliche Mengen von Farbstoffen und sonstigen z. Tl. nicht kristallisierenden Verbindungen.

Farben-Reaktionen lassen geringe Mengen gewisser Öle in Gemischen bestimmt erkennen.

Eine große Zahl der Verfahren der Fettuntersuchung sind sog. quantitative Reaktionen, d. h. quantitative Bestimmungen oder Messungen bestimmter physikalischer oder chemischer Eigenschaften der Fette, aus denen ein Schluß auf die qualitativen Eigenschaften der betreffenden Fette gezogen werden kann. Es ist bis jetzt nicht möglich, die Menge eines Fettes in einem Fettgemische mit hinreichender Genauigkeit quantitativ zu bestimmen, sofern nicht die Bestandteile des betreffenden Gemisches selbst vorliegen, denn außer der großen Ähnlichkeit vieler Fette verschiedenen Ursprungs treten auch bei den Fetten einer und derselben Tier- oder Pflanzenart sehr beträchtliche Schwankungen in der Zusammensetzung und den dadurch bedingten Eigenschaften auf.

Da eine große Anzahl von Verfahren zur Unterscheidung der verschiedensten Fette angewendet wird und sich daher vielfach wiederholt, so mögen diese allgemeinen Verfahren der Fettuntersuchung hier zunächst im Zusammenhange aufgeführt werden.

Allgemeine Verfahren der Fettuntersuchung.[1])

Für sämtliche im nachfolgenden beschriebenen Verfahren verwendet man das gereinigte, wasserfreie, klare Fett. Feste Fette werden vorher bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und ebenso wie die flüssigen Fette, sofern diese nicht vollkommen klar sind bezw. beim schwachen Erwärmen klar werden, durch Filtrierpapier filtriert.

Die Verfahren der Untersuchung zerfallen in physikalische und chemische.

A. Physikalische Untersuchungsverfahren.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die spezifischen Gewichte der Fette und Öle zeigen durchweg nur sehr geringe Unterschiede und können nur in den seltensten Fällen zur Unterscheidung oder Feststellung der Reinheit eines Fettes dienen.

Bei flüssigen Fetten geschieht die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels des Pyknometers bei 15° (vergl. unter Milch S. 449).

Bei festen Fetten bestimmt man das spezifische Gewicht zweckmäßig bei 100° nach dem Verfahren von E. Königs oder Wolkenhaar.

E. Königs füllt zu dem Zweck ein weites Reagensrohr mit dem klaren Fett, hängt das Rohr bis fast zur Mündung in ein Wasserbad, erhitzt dieses zum Kochen und bestimmt das spezifische Gewicht mit Hilfe eines eigens konstruierten Aräometers,[2]) welches mit einer Skala von 0,845—0,870 versehen ist.

---

[1]) Soweit die Untersuchungsverfahren der auf Grund des § 12 des Reichsgesetzes betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897 vom Bundesrate erlassenen „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen" vom 1. April 1898 (Zentrbl. f. d. Deutsche Reich 1898, 26, 201) entnommen sind, haben wir sie durch „Anführungszeichen" mit dem Zusatz „Margarine-Gesetz," und soweit sie der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902 zum Reichsgesetz betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900 (Beilage zu No. 22 [1902] des Zentrbl. f. d. Deutsche Reich) entnommen sind, haben wir sie durch „Anführungszeichen" mit dem Zusatz „Fleischbeschau-Gesetz" kenntlich gemacht.

[2]) Die Senkspindel usw. sind zu beziehen von C. Gerhardt in Bonn.

Wolkenhaar[1]) hat für den Zweck die Westphalsche Wage abändern lassen.

R. Wollny[2]) hat ein zwar genaues aber umständliches Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Fette bei 0 und 15° beschrieben, jedoch sei bei der geringen Bedeutung dieser Bestimmung für die Beurteilung der Fette auf die Quelle verwiesen.

Im allgemeinen liegt bei 15—18° das spezifische Gewicht der festen Fette zwischen 0,900—0,950, das der fetten Öle zwischen 0,910—0,930, das der Mineralöle zwischen 0,85—0,92, das der Harzöle zwischen 0,96—1,00.

2. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Über die Bedeutung der Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes für den Nachweis von Verfälschungen gilt im allgemeinen dasselbe wie für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Auch sind die Ergebnisse der Schmelzpunkt-Bestimmung in beträchtlichem Maße abhängig von dem angewendeten Verfahren.

Bei flüssigen Fetten bestimmte man früher vielfach den Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, die im allgemeinen auch bei festen Fetten kennzeichnender sind, als die der Fette selbst. Die Fettsäuren können nach dem weiter unten (S. 528) beschriebenen Hehnerschen Verfahren dargestellt werden.

a) „Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird das geschmolzene (Butter-) Fett in ein an beiden Enden offenes dünnwandiges Glasröhrchen von $^1/_2$—1 mm Weite von U-Form aufgesaugt, so daß die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das Glasröhrchen wird 2 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Glasröhrchen mit einem geeigneten Thermometer in der Weise durch einen dünnen Kautschukschlauch zu verbinden, daß das in dem Glasröhrchen befindliche Fett sich in gleicher Höhe wie die Quecksilberkugel des Thermometers befindet. Das Thermometer wird darauf in ein etwa 3 cm weites Probierröhrchen, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glyzerin) befindet, hineingebracht und die Flüssigkeit erwärmt. Das Erwärmen muß, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten." (Margarine-Gesetz.)

b) „Zur Ermittelung des Erstarrungspunktes bringt man eine 2—3 cm hohe Schicht des geschmolzenen (Butter-) Fettes in ein dünnes Probierröhrchen oder Kölbchen und hängt in dasselbe mittels eines Korkes ein Thermometer so ein, daß die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Man hängt alsdann das Probierröhrchen oder Kölbchen in ein mit warmem Wasser von 40—50° gefülltes Becherglas und läßt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule sinkt nach und nach und bleibt bei einer bestimmten Temperatur eine Zeitlang stehen, um dann weiter zu sinken. Das Fett erstarrt während des Konstantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Mitunter findet man bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen. Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Quecksilber während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt." (Margarine-Gesetz.)

[1]) Repertorium f. analyt. Chemie 1885, **11**, 236.
[2]) Milchztg. 1888, **17**, 549.

c) Für die zolltechnische Bestimmung des Erstarrungspunktes des Talges, der schmalzartigen Fette — ausgenommen Schweine- und Gänseschmalz —, des Stearins (harter Stearin- und Palmitinsäure-Gemische) und ähnlicher Kerzenstoffe dient in Deutschland das Verfahren von Finkener,[1]) der sich des nebenstehenden Apparates bedient, dessen Einrichtung ohne weiteres verständlich ist.

„Man bringt 150 g der Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Fettes in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, läßt sie nach dem Eintritt der Schmelzung mindestens 10 Minuten oder so lange auf dem siedenden Wasserbade stehen, bis das geschmolzene Fett eine vollständig klare Flüssigkeit darstellt, und füllt alsdann aus der außen abgetrockneten Schale Fett in das Kölbchen des Apparates (Fig. 259) bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man, nachdem der Schliff, wenn nötig, abgeputzt und das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu und fängt, wenn das Thermometer auf 50° gesunken ist, an, den Stand desselben mit Zwischenräumen von 2 Minuten abzulesen und aufzuschreiben.



Fig. 259. Vorrichtung zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Talg.

Bei harten Fetten fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten stehen, steigt wieder, erreicht einen höchsten Stand und sinkt abermals. Dieser höchste Stand ist der Erstarrungspunkt.

Bei weichen Fetten fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen und sinkt dann, ohne den vorigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste, sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand gibt den Erstarrungspunkt an.

In zweifelhaften Fällen ist die Bestimmung des Erstarrungspunktes in der Weise zu wiederholen, daß das Fett direkt im Kolben, nachdem man das Thermometer herausgenommen hat, durch Einstellen in das Heißwasserbad abermals geschmolzen und demnächst nochmals auf seinen Erstarrungspunkt geprüft wird.

Eine genaue Regelung der Temperatur des Zimmers, in welchem die Untersuchung vorgenommen wird, ist, wenn dieselbe von einer gewöhnlichen Zimmertemperatur nicht sehr stark abweicht, nicht erforderlich. Das Abkühlen des mit einer Temperatur von 100° in den Kolben gebrachten Fettes auf 50° dauert etwa $^3/_4$ Stunde.“

In Frankreich, England und Amerika bestimmt man den Erstarrungspunkt der Fettsäuren („Titertest“) nach dem Verfahren von Dalican.[2]) Nach diesem werden 100 g des Fettes verseift und die Fettsäuren durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, mit Wasser wiederholt ausgekocht, nach dem Erstarren mit Filtrierpapier oberflächlich abgetrocknet, geschmolzen und durch ein trocknes Faltenfilter in eine Porzellanschale filtriert. In dieser läßt man sie erstarren und darauf über Nacht im Exsikkator stehen. Die Fettsäuren werden dann im Luftbade vorsichtig geschmolzen und ein 16 cm langes und $3^1/_2$ cm weites Reagensrohr etwa bis zu $^2/_3$ damit gefüllt. Das Rohr wird in dem Halse einer etwa 2 l fassenden Flasche befestigt und ein in $^1/_5$-Grade geteiltes Thermo-

---

[1]) Zentralbl. f. d. Deutsche Reich 1896, 54 u. 1900, 610; auch v. Buchka, Nahrungsmittelgesetzgebung, 1901, 71.

[2]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin, J. Springer. 4. Aufl. 1903, 126.

meter so angebracht, daß der Quecksilberkörper sich ungefähr in der Mitte der geschmolzenen Fettmasse befindet. Sobald am Boden des Gefäßes das Fett zu erstarren beginnt, wird mit dem Thermometer gleichmäßig nach rechts und nach links gerührt, wobei die Fettmasse durch ausgeschiedene Fettkristalle undurchsichtig wird. Das Thermometer muß während dieser Zeit genau beobachtet und die Temperatur in kurzen Zwischenräumen aufgeschrieben werden. Sie sinkt erst etwas, steigt dann ziemlich rasch bis zu einem Höchstpunkte, hält sich auf demselben einige Zeit und fällt dann wieder. Der so erreichte Höchstpunkt ist der Erstarrungspunkt.

In Österreich bestimmt man den Erstarrungspunkt nach dem dem Dalicanschen ähnlichen Verfahren von Wolfbauer,[1]) bei dem aber die Fettsäuren zwei Stunden bei 100° getrocknet werden.

Die nach Finkener ermittelten Erstarrungspunkte sind nach Lewkowitsch etwas höher als die nach Dalican bestimmten und die nach Wolfbauer sich ergebenden liegen noch 0,2—0,3° höher als die nach Finkener.

3. Bestimmung des Brechungsindex (Refraktometergrades).

Wenn auch die Hoffnungen, welche man auf die Ermittelung des Brechungsvermögens zur Unterscheidung der Fette gesetzt hatte, wegen der wechselnden Zusammensetzung der einzelnen Fette und der geschickten Fälschungen unserer Zeit nicht ganz in Erfüllung gegangen sind, so haben doch die Refraktometer zur Bestimmung dieses Brechungsvermögens in einigen Fällen eine Bedeutung gewonnen und darf die Bestimmung des Brechungsindex bezw. des „Refraktometergrades“ als das einfachste und brauchbarste Verfahren zur Vorprüfung der Fette bezeichnet werden.

Als Refraktometer[2]) für allgemeine Untersuchungen sind in Gebrauch das von Abbé, Pulfrich, Jean und Amagat, während das unter Mitwirkung von R. Wollny von der Firma C. Zeiß in Jena hergerichtete Butterrefraktometer zwar in erster Linie zur Prüfung des Kuhbutterfettes auf Reinheit bestimmt war. aber auch bei der Prüfung der übrigen Fette wertvolle Dienste leistet und fast allgemeine Anwendung findet. Wir beschränken uns daher hier lediglich auf die Aufnahme der Beschreibung dieses Refraktometers und seiner Anwendung nach der amtlichen „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen“[3]) vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897. Die nachfolgende Anweisung bezieht sich zunächst auf die Untersuchung des Butterfettes.

---

[1]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin, J. Springer. 4. Aufl. 1903, 126.

[2]) Die Refraktometer beruhen alle auf demselben Grundsatz: Wenn $\alpha =$ Einfallswinkel, $\beta =$ Brechungswinkel bedeutet, so versteht man unter Brechungsverhältnis, Brechungsindex oder Brechungsexponent n den Quotienten aus dem Sinus des Einfallswinkels und dem Sinus des Brechungswinkels, also $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$.

Wenn das Licht aus Luft in eine bestimmte Flüssigkeit übergeht, so ist dieses Verhältnis immer konstant; wie groß auch der Einfallswinkel (α) sein mag, es ändert sich nur mit der Natur der Flüssigkeit und bildet eine kennzeichnende Eigenschaft derselben.

Geht das Licht in ein stärker brechendes Medium über, so entspricht jedem Einfallswinkel auch ein Brechungswinkel; im umgekehrten Falle vermag bei einem bestimmten Einfallswinkel der Lichtstrahl nicht mehr in das dünnere Medium überzutreten, sondern wird in das stärker brechende Medium durch Reflexion zurückgeworfen, d. h. bei einem bestimmten Winkel vermag das Licht nicht mehr auszutreten, es tritt Totalreflexion ein.

[3]) Zentralbl. f. d. Deutsche Reich 1898, **26**, 201; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1898, **1**, 439.

Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Butterrefraktometer[1]) der Firma Carl Zeiß, optische Werkstätte in Jena.

„Die wesentlichen Teile des Butterrefraktometers (vergl. Fig. 260, S. 522) sind zwei Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen A und B enthalten sind. Je eine Fläche der beiden Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse B ist um die Achse C drehbar, so daß die beiden freien Glasflächen der Prismen aufeinandergelegt und voneinander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; läßt man warmes Wasser hindurchfließen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse A ist eine Metallhülse für ein Thermometer M angesetzt, dessen Quecksilbergefäß bis in das Gehäuse A reicht. K ist ein Fernrohr, in dem eine von 0—100 eingeteilte Skala angebracht ist; J ist ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Fig. 261 (S. 522) gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer T_1 und einem sogenannten Thermoregulator S_1 mit Gasbrenner B_1 versehen. Der Rohrstutzen A_1 steht durch einen Gummischlauch mit einem $^1/_2$—1 m höher stehenden Gefäße C_1 mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung, der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn E_1. Vor Anheizung des Kessels läßt man ihn durch Öffnen des Quetschhahns E_1 voll Wasser fließen, schließt dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück G_1 mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei B_1. Durch Drehen an der Schraube P_1 regelt man den Gaszufluß zu dem Brenner B_1 ein für allemal in der Weise, daß die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40—45° beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Einrichtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, daß man das hochstehende Gefäß C_1 mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstücke D des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fließen läßt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefäße C_1 bis auf 40° gesunken ist, muß es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter bezw. Schweineschmalz eingerichtete Einteilung. An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett bezw. Schweineschmalz erfahrungsgemäß bei den betreffenden Temperaturen zeigen. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

a) Aufstellung des Refraktometers und Verbindung mit der Heizvorrichtung. Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr K, sondern die Fußplatte anfaßt, und stellt es so auf, daß man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse B des Refraktometers (Fig. 260) angebrachte Schlauchstück D mit dem Rohrstutzen D_1 des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück E einen Gummischlauch, den man zu einem tiefer stehenden leeren Gefäß oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn E_1 und läßt aus dem Gefäße C_1 (Fig. 261) Wasser in den Heizkessel fließen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen D_1 (Fig. 261) und mittels des Gummischlauchs durch das Schlauchstück D (Fig. 260) in das Prismengehäuse B, von hier aus durch den in der Figur 260 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse A gedrängt und fließt durch die Metallhülse des Thermometers M,

[1]) Neuerdings (vergl. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 9, 15) wird an dem Butterrefraktometer eine Mikrometerschraube (Fig. 260 G) angebracht, die ein genaueres Ablesen der Refraktometerzahlen gestattet.

den Stutzen E und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäß des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluß zu dem Heizkessel so, daß das aus E austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfließt und daß bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

b) Aufbringen des geschmolzenen (Butter-) Fettes auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl. Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift F (Fig. 260) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann läßt sich die eine Hälfte des Gehäuses (B) zur Seite legen. Die

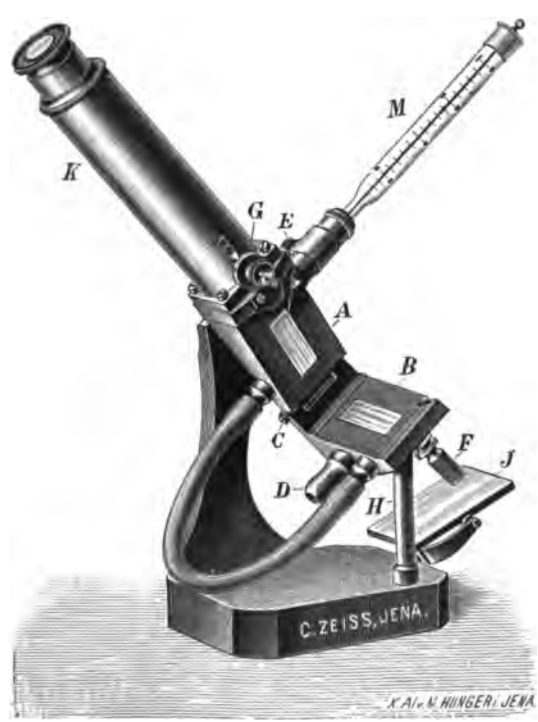


Fig. 260.
Butterrefraktometer von Carl Zeiß.

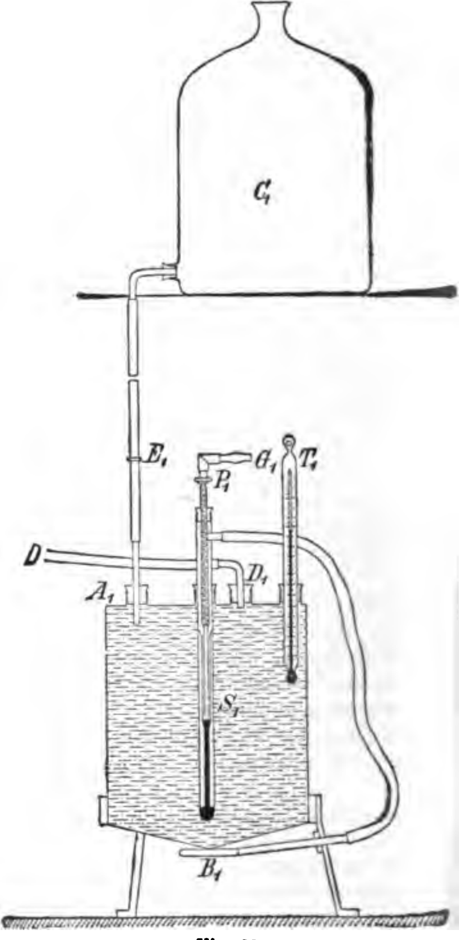


Fig. 261.
Heizvorrichtung.

Stütze H hält B in der in Figur 260 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, daß die freiliegende Fläche des Glasprismas B annähernd horizontal liegt, bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabs drei Tropfen des filtrierten Butterfettes auf die Prismenfläche, verteilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, daß die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schließt dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Teil B an A an und führt den Stift F durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Teil B am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte

und gibt dem Spiegel eine solche Stellung, daß die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muß. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohrs so ein, daß man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen (Butter-) Fettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen, so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt.[1]) Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des *gewöhnlichen* Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen, daß für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer *über* 40° zeigt, 0,55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer *unter* 40° zeigt, 0,55 Teilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers *mit besonderer Einteilung* zieht man die an dem Thermometer abgelesenen Grade von der in dem Fernrohr abgelesenen Refraktometerzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44,5, am Thermometer aber 46,7° abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes 44,5 — 46,7 = — 2,2.[2])

Die Refraktometerprobe kann nur als Vorprüfung herangezogen werden; sie hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Wert.

c) *Reinigung des Refraktometers.* Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrierpapier, wenn nötig, unter Benutzung von etwas Äther.

d) *Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.* Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit.[3]) Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, läßt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fließen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muß die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25°	71,2	19°	74,9	13°	78,6
24°	71,8	18°	75,5	12°	79,2
23°	72,4	17°	76,1	11°	79,8
22°	73,0	16°	76,7	10°	80,4
21°	73,6	15°	77,3	9°	81,0
20°	74,3	14°	77,9	8°	81,6

[1]) Vergl. Anmerkung 1 S. 521.

[2]) Da die Refraktometerzahlen der Butter aus verschiedenen Jahreszeiten gewisse mehr oder minder gleichbleibende Verschiedenheiten zeigen, hat E. *Baier* (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 1145) ein *neues Spezialthermometer* von der Firma *Carl Zeiß* in Jena herstellen lassen, welches für „Winterbutter“ (November bis Mai) und „Sommerbutter“ (Juni bis Oktober) verschiedene Einteilungen besitzt. Vergl. unten S. 561.

[3]) Dieselbe ist von der Firma *Carl Zeiß* in Jena zu beziehen.

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung G (Fig. 260) mit Hilfe des dem Instrumente beigegebenen Urschlüssels wieder richtig einzustellen."

Bezüglich der Untersuchung von Schweinefett sowie der übrigen Speisefette und Öle enthält die amtliche „Anweisung" noch folgende Bestimmungen:

a) Bezüglich des Schweinefettes: „Will man sich bei der Bestimmung des Brechungsvermögens eines besonders eingerichteten Thermometers bedienen, so muß es ein solches sein, das auch für das Schweineschmalz bestimmt ist und eine dementsprechende Einteilung besitzt."

b) Bezüglich der übrigen festen Speisefette: „Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muß man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen."

c) Bezüglich der Öle: „Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muß man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen. Die Ablesung ist hier häufig erschwert und ungenau, da infolge des verschiedenen Zerstreuungsvermögens der Öle und des dadurch hervorgerufenen Auftretens breiter farbiger Bänder der beleuchtete und unbeleuchtete Teil des Gesichtsfeldes nicht durch eine scharfe Linie voneinander getrennt sind. In diesem Falle beleuchtet man die Prismen nicht mit dem gemischten Tages- oder Lampenlichte, sondern mit einheitlichem Lichte, z. B. dem einer Natriumflamme.

Als Normaltemperatur für die Bestimmung des Brechungsvermögens der Öle gilt die Temperatur von 25°. Man stellt bei der Untersuchung der Öle den Thermoregulator des Heizkessels so ein, daß das Thermometer des Refraktometers möglichst nahe eine Temperatur von 25° anzeigt. Die Umrechnung der bei abweichenden Temperaturen abgelesenen Refraktometerzahlen auf die Normaltemperatur von 25° erfolgt nach denselben Grundsätzen wie bei dem Butterfette."

Es empfiehlt sich, die Spezialthermometer von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit einem Normalthermometer auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Der Nullpunkt des Spezialthermometers für Butter muß der Refraktometerzahl 44,2 und der des Spezialthermometers für Schweinefett der Refraktometerzahl 50,7 bei 40° entsprechen.

Dem neuen Spezialthermometer[1]) für Winter- und Sommerbutter liegen die Refraktometerzahlen 43 bei Winterbutter (November—Mai) und 45 bei Sommerbutter (Juni—Oktober) als Nullpunkte zugrunde.

K. Farnsteiner[2]) hat neuerdings mit Recht empfohlen, die Spezialthermometer überhaupt fallen zu lassen und stets die Normalthermometer zu verwenden, auf denen aber, ähnlich wie beim Zeißschen Milchfettrefraktometer (vergl. S. 465), neben der Temperatur auf der anderen Seite eine Korrektionsskala angebracht ist, mittels welcher die beobachteten Refraktometerzahlen auf die Normaltemperaturen 25 und 40° reduziert werden können.

Der Skalenteil 0 des Zeißschen Butterrefraktometers (= 100° des Zeißschen Milchfettrefraktometers, vergl. oben S. 464) entspricht dem Brechungsindex $n_D = 1{,}4220$ und der Skalenteil 100 dem Brechungsindex $n_D = 1{,}4895$.

Der Vergleich zwischen Refraktometergraden und Brechungsindex wird durch die nachfolgende Tabelle[3]) ermöglicht:

[1]) Vergl. E. Baier, Erfahrungen über die refraktometrische Prüfung von Butter und über ein neues Spezialthermometer zum Butter-Refraktometer (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 1145).

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 407. Der Korrektionsskala dieses Thermometers, welches von der Firma Carl Zeiß in Jena geliefert wird, liegt der Wert 0,55 für 1° Temperaturdifferenz zugrunde.

[3]) Vergl. G. Baumert, Das Butter-Refraktometer (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 9, 134.

Skalenteil . . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Brechungsindex (n_D) .	1,4220	1,4300	1,4377	1,4452	1,4524	1,4593	1,4659	1,4723	1,4783	1,4840	1,4895
Δ_n	8,0	7,7	7,5	7,2	6,9	6,6	6,4	6,0	5,7	5,5	

Über die Höhe der Refraktometerzahlen vergl. die tabellarische Übersicht S. 542—545. Bei der Würdigung der Refraktometerzahlen ist ferner noch zu berücksichtigen, dass dieselben mit dem Alter der Fette und Öle (bezw. infolge von Oxydation überhaupt) nicht unwesentlich zunehmen.

4. Bestimmung der Polarisation.

Das polarimetrische Verhalten der Fette und Öle ist im allgemeinen nur von geringer Bedeutung. Die meisten Pflanzenöle drehen (wahrscheinlich infolge ihres Gehaltes an Phytosterin) schwach links, Sesamöl dagegen zeigt (infolge seines Sesamingehaltes) eine stärkere Rechtsdrehung; Olivenöl zeigt ebenfalls geringe Rechtsdrehung.

Stärkere Rechtsdrehung dagegen zeigen Rizinusöl, Krotonöl und Harzöl. Die polarimetrische Untersuchung kann daher namentlich zum Nachweis von Harzöl in anderen Ölen, z. B. Leinöl, verwendet werden.

Von Bishop, Peter, Croßley und Le Sueur u. a.[1]) wurden, auf Kreisgrade im 200 mm-Rohr umgerechnet,[2]) folgende Polarisationen erhalten:

Olivenöl	— 0,13° (Bishop), schwach rechts (andere).
Süßmandelöl . .	— 0,15° (Bishop).
Rüböl	— 0,35 bis — 0,46° (Bishop), — 0,08 bis — 0,17° (Croßley u. Sueur).
Erdnußöl	— 0,09° (Bishop), — 0,12 bis + 0,40° (Croßley u. Sueur).
Nußöl	— 0,07° (Bishop).
Mohnöl	+ 0° (Bishop), + 0 bis + 0,07° (Croßley u. Sueur).
Leinöl	— 0,07° (Bishop), + 0,1° (Croßley u. Sueur).
Sesamöl	+ 0,67 bis + 1,95° (Bishop), + 1,03 bis + 1,42° (Sprinkmeyer u. Wagner).
Rizinusöl . . .	+ 12,82° (Peter).
Krotonöl	+ 9,32° (Peter).
Harzöl	+ 60 bis + 80° (Valenta).

Zur Bestimmung der Polarisation können die Öle, soweit sie hinreichend klar und hell sind, direkt verwendet werden. Trübe Öle müssen sorgfältig filtriert und zu dunkle mit geringen Mengen gereinigter trockner Tierkohle entfärbt werden. Öle, welche hierbei nicht hinreichend klar und hell werden, sowie feste Fette werden mit Petroläther verdünnt, bezw. darin gelöst.

---

[1]) Nach Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin, Julius Springer, 4. Aufl. 1903, 506, und J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 2 Bände, 1905.

[2]) Die Umrechnungen sind unter Zugrundelegung des Faktors: 1° Saccharimeter nach Laurent = 0,2167 Kreisgrade erfolgt.

B. Chemische Untersuchungsverfahren.

1. Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrades) und des Neutralfettes.

a) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrades). „5—10 g (Butter-) Fett werden in 30—40 ccm einer säurefreien Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Äther gelöst und unter Verwendung von Phenolphthalein (in 1 %-iger alkoholischer Lösung) als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge titriert. Die freien Fettsäuren werden in Säuregraden ausgedrückt. Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Alkali, die zur Sättigung von 100 g Fett erforderlich sind." (Margarine-Gesetz.)

Falls sich während der Titration ein Teil des Fettes unlöslich ausscheidet, so setzt man neue Mengen des Lösungsgemisches hinzu und führt darauf die Titration zu Ende.

Vielfach berechnet man den Gehalt an freien Fettsäuren auch auf Ölsäure. 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge entspricht 0,0282 g Ölsäure.

Enthält ein Öl noch von der Reinigung her etwa freie Mineralsäuren, so lassen sich dieselben bestimmen, indem man das Öl mit Wasser ausschüttelt, die wässerige Schicht von dem Öl trennt und titriert.

b) Bestimmung des Neutralfettes. Man neutralisiert, wie vorhin angegeben, in der alkoholischen Lösung von 1—2 g Fett durch Titration die freien Fettsäuren, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt wiederholt mit Petroläther aus. Der nach dem Abdestillieren des Petroläthers verbleibende Rückstand wird als Neutralfett gewogen.

2. Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorferschen Zahl).

Die Verseifungszahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind.

„Man wägt 1—2 g (Butter-) Fett in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 ccm Inhalt ab, setzt 25 ccm einer annähernd $^1/_2$ normalen alkoholischen Kalilauge hinzu, verschließt das Kölbchen mit einem durchbohrten Korke, durch dessen Öffnung ein 75 cm langes Kühlrohr aus Kaliglas führt. Man erhitzt die Mischung auf dem kochenden Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden. Um die Verseifung zu vervollständigen, ist der Kolbeninhalt durch öfteres Umschwenken, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluß, zu mischen. Das Ende der Verseifung ist daran zu erkennen, daß der Kolbeninhalt eine gleichmäßige, vollkommen klare Flüssigkeit darstellt, in der keine Fetttröpfchen mehr sichtbar sind. Man versetzt die vom Wasserbade genommene Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung und titriert die noch heiße Seifenlösung sofort mit $^1/_2$ Normalsalzsäure zurück. Die Grenze der Neutralisation ist sehr scharf; die Flüssigkeit wird beim Übergang in die saure Reaktion rein gelb gefärbt.

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche in gleicher Weise, aber ohne Anwendung von Fett auszuführen, um den Wirkungswert der alkoholischen Kalilauge gegenüber der $^1/_2$ normalen Salzsäure festzustellen.

Aus den Versuchsergebnissen berechnet man, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um genau 1 g des Butterfettes zu verseifen. Dies ist die Verseifungszahl oder Köttstorfersche Zahl des (Butter-) Fettes." (Margarine-Gesetz.)

Beispiel: Angenommen, es seien angewendet 1,7955 g Butterfett, die zur Verseifung zugesetzten 25,0 ccm Kalilauge entsprächen 23,5 ccm Salzsäure, 1 ccm Salzsäure neutralisiere genau 28,1 mg Kaliumhydroxyd und es seien 8,9 ccm Salzsäure zur Neutralisation des nach der Verseifung noch vorhandenen freien Kaliumhydroxyds erforderlich gewesen.

Alsdann sind 23,5 — 8,9 = 14,6 ccm Salzsäure entsprechende Mengen Kaliumhydroxyd zur Verseifung des angewendeten Fettes erforderlich gewesen und es berechnet sich daher die Verseifungszahl (V) nach der Gleichung:

$$V = \frac{14,6 \times 28,1}{1,7955} = 228,5.$$

Zur Erlangung genauer Verseifungszahlen ist ein sehr sorgfältiges Abmessen der Kalilauge und Salzsäure unbedingtes Erfordernis.

Bei dunklen und ranzigen Fetten, welche letzteren bei der Verseifung eine dunkelbraune Farbe annehmen, kann man die Lösung vor der Titration zweckmäßig mit etwa 50 ccm neutralisiertem Alkohol verdünnen oder nach de Negri und Fabris als Indikator Alkaliblau 6 B (der Höchster Farbwerke) anwenden.[1])

Zur Herstellung der alkoholischen Kalilauge werden nach einem Vorschlage von Henriques 30 g gepulvertes reinstes Kaliumhydroxyd mit 1 l reinstem 95 $^0/_0$-igem Alkohol am Rückflußkühler bis zur Lösung gekocht und die Lösung nach 24-stündigem Stehen filtriert.

Von anderer Seite ist vorgeschlagen worden, 40 g Kaliumhydroxyd in 1 l Alkohol zu lösen; in diesem Falle können etwas größere Fettmengen (2—2,5 g) angewendet werden.

3. Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl.

Die Reichert-Meißlsche Zahl gibt diejenige Anzahl ccm $^1/_{10}$ Normallauge an, welche zur Neutralisation der aus 5 g geschmolzenem und filtriertem Fett unter bestimmten, unten beschriebenen Bedingungen abdestillierten flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren erforderlich sind.

Bei der Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl verwendete man früher alkoholische Laugen zur Verseifung. Da diese Verfahren mit mancherlei Fehlerquellen behaftet sind, wird von ihrer Aufführung hier abgesehen, zumal das Verseifungsverfahren nach Leffmann und Beam[2]) mit Glyzerin-Natronlauge zuverlässigere Ergebnisse liefert und in der Ausführung einfacher ist. Dieses Verfahren ist daher vor allen anderen zur Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl zu empfehlen. Man verfährt (nach der amtlichen „Anweisung" zum Margarine-Gesetz) folgendermaßen:

„. . . . . Zu genau 5 g Butterfett gibt man in einem Kölbchen von etwa 300 ccm Inhalt 20 g Glyzerin und 2 ccm Natronlauge (erhalten durch Auflösen von 100 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtsteilen Wasser, Absetzenlassen des Ungelösten und Abgießen der klaren Flüssigkeit). Die Mischung wird unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt; sie gerät alsbald ins Sieden, das mit starkem Schäumen verbunden ist. Wenn das Wasser verdampft ist (in der Regel nach 5—8 Minuten), wird die Mischung vollkommen klar; dies ist das Zeichen, daß die Verseifung des Fettes vollendet ist. Man erhitzt noch kurze Zeit und spült die an den Wänden des Kolbens haftenden Teilchen durch wiederholtes Umschwenken des Kolbeninhaltes ab. Dann läßt man die flüssige Seife auf etwa 80—90° abkühlen und wägt 90 g Wasser von etwa 80—90° hinzu.[3]) Meist entsteht sofort eine klare Seifenlösung, anderenfalls bringt

---

[1]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin, Julius Springer. 4. Aufl. 1903, 173.

[2]) Analyst 1891, **16**, 153; vergl. auch W. Karsch, Chem.-Ztg. 1896, **20**, 607.

[3]) Ebenso zweckmäßig und wesentlich einfacher ist es, 90 ccm kaltes, frisch ausgekochtes Wasser zuzusetzen. Man hüte sich aber, das Wasser in den Kolben zu geben, ehe der Inhalt hinreichend abgekühlt ist, da anderenfalls die Flüssigkeit unter Umständen mit großer Heftigkeit aus dem Kolben herausgeschleudert wird.

man die abgeschiedenen Seifenteile durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Man versetzt die Seifenlösung — nach Zugabe einiger erbsengroßen Bimssteinstücken -- mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthaltend) und verfährt weiter wie bei der Verseifung mit alkoholischem Kali."

„Der auf ein doppeltes Drahtnetz gesetzte Kolben wird darauf sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohrs (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge des vom Wasser umspülten Teiles nicht unter 50 cm) verbunden und sodann werden genau 110 ccm Flüssigkeit abdestilliert (Destillationsdauer nicht über $^1/_2$ Stunde). Das Destillat mischt man durch Schütteln, filtriert durch ein trocknes Filter und mißt 100 ccm ab. Diese werden nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge titriert. Der Verbrauch wird durch Hinzuzählen des zehnten Teiles auf die Gesamtmenge des Destillats berechnet. Bei jeder Versuchsreihe führt man einen blinden Versuch aus." — Hierbei werden die gleichen Mengen der Reagentien wie beim Hauptversuch verwendet und auch im übrigen wird wie bei diesem verfahren. — „Die bei dem blinden Versuche verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge werden von den bei dem Hauptversuche verbrauchten abgezogen. Die so erhaltene Zahl ist die Reichert-Meißlsche Zahl. Die alkoholische Kalilauge genügt den Anforderungen, wenn bei dem blinden Versuche nicht mehr als 0,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge zur Sättigung von 110 ccm Destillat verbraucht werden."

Beispiel: Angenommen, man habe bei genau 5 g angewendetem Butterfett zur Titration 26,0 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge verbraucht und der blinde Versuch habe 0.2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge ergeben, so erhält man die Reichert-Meißlsche Zahl (R) nach der einfachen Gleichung

$$R = 26,0 + \frac{26,0}{10} - 0,2 = 28,4.$$

4. Bestimmung der wasserunlöslichen und -löslichen Fettsäuren, sowie ihrer mittleren Molekulargewichte; Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren.

a) Bestimmung der (wasser-) unlöslichen Fettsäuren (der Hehnerschen Zahl). Die Hehnersche Zahl gibt die Ausbeute an in Wasser unlöslichen Fettsäuren einschl. des „Unverseifbaren" an, welche 100 Teile Fett liefern.

Wenngleich dieser Zahl eine praktische Bedeutung zum Nachweise von Verfälschungen heute nicht mehr zukommt, so ist doch, abgesehen von der quantitativen Bestimmung, die Art der Ausführung dieses Verfahrens für manche Fettuntersuchungen (Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, des Molekulargewichtes, der Jodzahl usw. der Fettsäuren) vielfach empfehlenswert. Aus diesem Grunde soll das Verfahren hier nach der amtlichen Anweisung zum Margarine-Gesetz beschrieben werden:

„3—4 g Fett werden in einer Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 1—2 g Ätznatron und 50 ccm Alkohol versetzt und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Fett vollständig verseift ist. Die Seifenlösung wird bis zur Sirupdicke verdampft, der Rückstand in 100—150 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben, und filtriert durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papiere. Um ein trübes Durchlaufen der Flüssigkeit zu vermeiden, füllt man das Filter zunächst

zur Hälfte mit heißem Wasser an und gießt erst dann die Flüssigkeit mit den Fettsäuren darauf. Man wäscht mit siedendem Wasser bis zu 2 l Waschwasser aus, wobei man stets dafür sorgt, daß das Wasser nicht vollständig abläuft.

Nachdem die Fettsäuren erstarrt sind, werden sie samt dem Filter in ein Wägegläschen gebracht und bei 100° bis zum beständigen Gewichte getrocknet oder in Äther gelöst, in einem tarierten Kölbchen nach dem Abdestillieren des Äthers getrocknet und gewogen. Aus dem Ergebnisse berechnet man, wieviel Gewichtsteile unlösliche Fettsäuren in 100 Gewichtsteilen Fett enthalten sind, und erhält so die Hehnersche Zahl."

Zur Verseifung kann man natürlich auch Ätzkali statt des Ätznatrons verwenden. Wenn weitere Untersuchungen mit den Fettsäuren angestellt werden sollen, so wendet man entsprechend größere Substanzmengen an; ferner ist es, um eine Veränderung der Fettsäuren zu verhüten, unter Umständen z. B. für Jodzahl-Bestimmungen erforderlich, die ausgewaschenen Fettsäuren in Äther zu lösen, den Äther im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbade zu verdunsten und den Rückstand auch im Kohlensäurestrome bis zur Gewichtsbeständigkeit zu trocknen.

Zur Bestimmung der sog. Neutralisationszahl der Fettsäuren, worunter die Milligramm Kaliumhydroxyd verstanden werden, die zur Neutralisation von 1 g der Fettsäuren erforderlich sind, löst man 3—5 g Fettsäuren in 50—100 ccm neutralisiertem Alkohol und titriert unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge.

Die Neutralisationszahlen der Fettsäuren müssen, sofern wasserlösliche Fettsäuren in nennenswerter Menge nicht vorhanden sind, theoretisch etwas höher liegen, als die Verseifungszahlen der Fette selbst.

Aus den Neutralisationszahlen (N) kann man das mittlere Molekulargewicht (M) der Fettsäuren unter Berücksichtigung des Molekulargewichts des Kaliumhydroxyds (56,14) und der Fettmengen, auf welche sich die Neutralisationszahl bezieht (1 g = 1000 mg), berechnen nach der Formel:

$$M : 56{,}14 = 1000 : N \text{ oder } M = \frac{56140}{N}.$$

Nach Tortelli und Pergami[1]) erhält man bei den Fettsäuren — mit Ausnahme der Stearinsäure — etwas höhere Werte, wenn man die Verseifungszahl (vergl. S. 526) bestimmt, als wenn man nur die Neutralisationszahl bestimmt, und zwar sollen diese Unterschiede infolge Bildung innerer Anhydride oder Laktone um so größer sein, je älter die Fettsäuren sind. Dementsprechend sind dann auch natürlich die mittleren Molekulargewichte um so kleiner, wenn man sie aus der Verseifungszahl berechnet, als wenn man sie aus der Neutralisationszahl ableitet. J. Lewkowitsch[2]) ist auf Grund seiner Versuche der Ansicht, daß diese Angaben von Tortelli und Pergami zwar in vielen Fällen zutreffend sind, aber z. Zt. noch nicht als allgemein gültige Regel angenommen werden können.

b) Bestimmung des Molekulargewichts der flüchtigen wasserlöslichen und der nichtflüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren. Hierfür haben R. Henriques[3]), K. Farnsteiner[4]), A. Juckenack[5]) und neuerdings

[1]) Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Industrie 1902, 9, 182.

[2]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie u. Analyse der Öle, Fette u. Wachse. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1905, 1, 369,

[3]) Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Industrie 1898, 5, 169; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 385.

[4]) Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Industrie 1898, 5, 195; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 386.

[5]) Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Industrie 1899, 6, 112; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, 3, 112.

A. Juckenack und R. Pasternack[1]) Verfahren beschrieben, auf die hier nur verwiesen werden kann.

c) Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren. Hierzu eignet sich nach J. Lewkowitsch am besten das Verfahren von Tortelli und Ruggeri,[2]) welches in folgender Weise ausgeführt wird:

20 g der Probe werden mit 15 ccm einer 50%-igen Kalilauge und 45 ccm 95%-igen Alkohols verseift. Der Überschuß der Kalilauge wird mit Essigsäure unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator neutralisiert. Alsdann werden 300 ccm einer 7%-igen Bleiacetatlösung zum Sieden erhitzt und die Seifenlösung in einem dünnen Strahl unter fortwährendem Umschwenken hineingegossen. Der Kolben wird in kaltes Wasser eingesenkt und darin unter fortwährendem Schütteln etwa 10 Minuten lang gehalten. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie abgegossen und die Bleiseife dreimal mit 200 ccm warmem, nicht siedendem Wasser gewaschen. Man läßt die Seife abkühlen und nimmt etwa anhängende Wassertröpfchen mittels eines Filtrierpapierröllchens ab. Alsdann werden 220 ccm Äther in den Kolben gegossen, die Masse wird gut durchgeschüttelt und der Kolben 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Äther schwach siedet. Während dieser Zeit schwenkt man den Kolben öfters um, um alle Seifenteilchen von den Wänden und dem Boden des Kolbens abzulösen. Der Kolben wird nun in kaltes Wasser von 8—10° eingesenkt und darin zwei Stunden lang stehen gelassen. Hierauf filtriert man die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter in einen Kolben von 200 ccm Inhalt mit engem Halse. Der Kolben wird vollständig mit Äther aufgefüllt, gut verkorkt und unter dem Wasserleitungshahne 12 Stunden lang stehen gelassen. Meist scheidet sich dabei noch ein Niederschlag aus. Die ätherische Lösung wird alsdann durch ein Filter in einen Scheidetrichter filtriert und die Seife mit 150 ccm einer 20%-igen Salzsäure zersetzt. Man zieht das ausgefallene Bleichlorid und die saure wässerige Lösung ab und schüttelt den Äther nochmals mit 100 ccm Salzsäure. Die ätherische Lösung wird nun mit 150 ccm Wasser gewaschen und schließlich durch ein Faltenfilter in einen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt filtriert. Der Äther wird soweit abdestilliert, daß die Flüssigkeit etwa 40—50 ccm ausmacht. Diese Lösung gießt man in einen anderen Kolben von etwa 100 ccm Inhalt, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist, und senkt den Kolben bis zum Halse in ein Wasserbad ein. Alsdann wird ein Strom trockner Kohlensäure oder trocknen Wasserstoffs durch die ätherische Lösung hindurchgeleitet und das Wasserbad erhitzt, bis der Äther völlig verjagt ist.

Nach Lewkowitsch[3]) sind die Jodzahlen der nach vorstehendem Verfahren dargestellten flüssigen Fettsäuren die höchsten; dies spricht dafür, daß die flüssigen Fettsäuren am vollständigsten von den festen Fettsäuren befreit sind.

Zur quantitativen Trennung und Bestimmung der festen und flüssigen Fettsäuren mittels der verschiedenen Löslichkeit der Bleiseifen sind zuerst von Varrentrap und später von Muter und de Koningh,[4]) sowie von F. Wallenstein und H. Fink[5]) und anderen verschiedene Arbeitsweisen vorgeschlagen, von denen J. Lewkowitsch[3])

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 193.

[2]) L'Orosi 1900, April; vergl. J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1905, **1**, 384.

[3]) J. Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse usw. 1905, **1**, 379 ff.

[4]) Analyst 1889, **14**, 61.

[5]) Chem.-Ztg. 1894, **18**, 1189.

das von ihm etwas abgeänderte Verfahren von Muter und de Koningh bezw. von Lane[1]) als das beste empfiehlt. Da die quantitative Trennung bislang für die Praxis nur wenig verwertbare Werte geliefert hat, und außerdem der Gehalt an flüssigen Fettsäuren aus ihrer Jodzahl und der Jodzahl der gesamten Fettsäuren mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden kann, so sei auf diese Vorschriften hier nur verwiesen.

K. Farnsteiner[2]) hat ein auf der Löslichkeit der Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren in kaltem Benzol beruhendes Trennungsverfahren ausgearbeitet, auf das hier ebenfalls nur verwiesen werden kann.

5. Bestimmung der Jodzahl.

Die Jodzahl gibt an, wieviel Prozent Jod ein Fett oder eine Fettsäure aufzunehmen vermag.

Das Verfahren beruht auf der Addition von Jod durch die ungesättigten Fettsäuren, und zwar addieren die

Fettsäuren der .	Stearinsäure-	Ölsäure-	Linolsäure-	Linolensäure-Reihe	
an Jod . . .	0	2	4	6	Atome.

a) Verfahren von v. Hübl. Nach der amtlichen „Anweisung“ zum Margarine-Gesetz verfährt man wie folgt:

Erforderliche Lösungen: „1. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm fuselfreiem Alkohol von 95 Volumprozent gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und beide Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen erfolgt zu gleichen Teilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche stattfinden.

2. Natriumthiosulfatlösung. Sie enthält im Liter etwa 25 g des Salzes. Das bequemste Verfahren zur Titerstellung ist das Volhardsche: 3,87 g[3]) wiederholt umkrystallisiertes und nach Volhards Angaben geschmolzenes Kaliumbichromat löst man zum Liter auf. Man gibt 15 ccm einer 10-prozentigen Jodkaliumlösung in ein dünnwandiges Kölbchen[4]) mit eingeriebenem Glasstopfen von etwa 250 ccm Inhalt, säuert die Lösung mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an und verdünnt sie mit 100 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf 20 ccm der Kaliumbichromatlösung zu. Jeder Kubikzentimeter derselben macht genau 0,01 g Jod frei. Man läßt nun unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und läßt unter jeweiligem kräftigen Schütteln noch so viel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt. Die Kaliumbichromatlösung läßt sich lange unverändert aufbewahren und ist stets zur Kontrolle des Titers der Natriumthiosulfatlösung vorrätig, welcher besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 ccm der Kaliumbichromatlösung 0,2 g Jod freimachen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wieviel Jod 1 ccm Natriumthiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, den Koeffizienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1893, 15, 110.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1898, 1, 390.

[3]) Unter Zugrundelegung von O = 16 ist die genaue Zahl 3,8666.

[4]) Nach R. Sendtners Angaben von Joh. Greiner in München zu beziehen. Sie ermöglichen infolge ihres geringen Gewichtes (40—50 g) und infolge des geringen Umfanges das genaue Abwägen auf jeder analytischen Wage.

3. Chloroform, am besten eigens gereinigt.

4. 10-prozentige Jodkaliumlösung.

5. Stärkelösung: Man erhitzt eine Messerspitze voll „löslicher Stärke“[1]) in etwas destilliertem Wasser; einige Tropfen der unfiltrierten Lösung genügen für jeden Versuch.“

Ausführung der Bestimmung: „Man bringt 0,8—1 g geschmolzenes (Butter-) Fett in ein Kölbchen der unter No. 2 beschriebenen Art, löst das Fett in 15 ccm Chloroform und läßt 30 ccm Jodlösung (No. 1) zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muß man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muß so groß sein, daß noch nach 1$^1/_2$ bis 2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Die Versuche sind bei Temperaturen von 15—18° anzustellen, die Einwirkung direkten Sonnenlichts ist zu vermeiden.

Man versetzt dann die Mischung mit 15 ccm Jodkaliumlösung (No. 4), schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkalium ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium verbessern. Man läßt nun unter oftmaligem Schütteln so lange Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die wässerige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titriert. Mit jeder Versuchsreihe ist ein sog. blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes, zur Prüfung der Reinheit der Reagentien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titers der Jodlösung zu verbinden.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen. Man berechnet aus den Versuchsergebnissen, wieviel Gramm Jod von 100 g (Butter-) Fett aufgenommen worden sind, und erhält so die Hüblsche Jodzahl des (Butter-) Fettes.

Da sich bei der Bestimmung der Jodzahl die geringsten Versuchsfehler in besonders hohem Maße multiplizieren, so ist peinlich genaues Arbeiten erforderlich. Zum Abmessen der Lösungen sind genau eingeteilte Pipetten und Büretten, und zwar für jede Lösung stets das gleiche Meßinstrument zu verwenden.“

Bei der Untersuchung von Ölen treten folgende Abänderungen ein:

„Von nicht trocknenden Ölen verwendet man 0,3—0,4 g und bemißt die Zeitdauer der Einwirkung auf 2 Stunden. Von trocknenden Ölen verwendet man 0,15—0,18 g und läßt die Jodlösung 18 Stunden darauf einwirken. In letzterem Falle ist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Versuchsreihe ein blinder Versuch auszuführen und für die Berechnung des Wirkungswertes der Jodlösung das Mittel dieser beiden Versuche zugrunde zu legen.“

b) Abgeändertes Verfahren von J. J. A. Wijs.[2]) Dieses Verfahren beruht auf der Anwendung einer Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig. Es hat, wie

[1]) Nach Zulkowsky (Zeitschr. analyt. Chem. 1882, 21, 578) werden 60 g zerriebene Stärke in 1 kg Glyzerin eingerührt und unter fortwährendem Umrühren allmählich bis auf 190° erhitzt und bei dieser Temperatur einige Zeit erhalten; Kartoffelstärke wird durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen, Weizen- und Reisstärke werden erst nach längerer Zeit durch Erhitzen auf 180—190° vollständig umgewandelt und sehr leicht löslich in Wasser.

[2]) Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1898, 31, 750; Chem. Revue u. d. Fett- u. Harz-Industrie 1899, 6, 5; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 497, 1150 u. 1193.

die Nachprüfungen von verschiedenen Seiten bestätigt haben, vor dem v. Hüblschen Verfahren den Vorzug, daß die Lösung in ihrer Wirksamkeit viel beständiger und die Reaktion schneller beendigt ist. Das Verfahren liefert dieselben Jodzahlen[1] wie das von Hüblsche.

Erforderliche Lösungen:

1. Jodmonochlorid-Lösung. Man bereitet sie nach einem der beiden folgenden Verfahren: a) Man löst 13 g Jod in 1 Liter höchst konzentriertem Eisessig (Acidum aceticum glaciale 99 % Merck; dieselbe darf Kaliumbichromatlösung mit Schwefelsäure absolut nicht reduzieren), bestimmt in 25 ccm dieser Lösung genau den Titer und leitet darauf in die Lösung langsam einen durch Waschen von Salzsäure befreiten Chlorstrom, bis der Titer verdoppelt ist. Nach einiger Übung läßt sich dieser Punkt an dem Farbenumschlag genau treffen. — b) Bequemer ist die Herstellung aus käuflichem Jodtrichlorid und Jod. Man löst 9 g Jodtrichlorid (schnell abzuwägen!) in 1 Liter Eisessig von obigen Eigenschaften, pipettiert davon 5 ccm ab, gibt einige ccm 10 %-iger Jodkaliumlösung sowie etwas Wasser hinzu und bestimmt den Titer mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung, dann löst man in der Jodtrichloridlösung soviel fein zerriebenes Jod, daß der Titer, auf gleiche Weise bestimmt, ein klein wenig mehr als $1^1/_2$-mal so groß wird. Wenn man will, kann man die Lösung noch mit etwas Eisessig verdünnen und, wenn sie nicht völlig klar ist, filtriert man sie. Lewkowitsch,[2]) der das Wijssche Verfahren sehr empfiehlt, schlägt vor, 9,4 g Jodtrichlorid und 7,2 g Jod auf dem Wasserbade in Eisessig zu lösen und dabei darauf zu achten, daß während der Behandlung auf dem Wasserbade der Eisessig kein Wasser anzieht.

2. Tetrachlorkohlenstoff; er soll mit einer Kaliumbichromat-Lösung und konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, diese auch nach längerem Stehen nicht verfärben. Der Tetrachlorkohlenstoff ist dem Chloroform vorzuziehen, weil letzteres nach Wijs immer etwas Alkohol enthält.

3. Stärkelösung, Jodkaliumlösung (10 %-ig) und Thiosulfatlösung werden in derselben Weise verwendet wie bei dem v. Hüblschen Verfahren.

Ausführung der Bestimmung. Diese erfolgt mit den vorstehend angegebenen Lösungen in derselben Weise wie beim v. Hüblschen Verfahren (Angewendete Substanzmengen: 0,8—1,0 g bei festen Fetten, 0,3—0,4 g bei nichttrocknenden und 0,15—0,18 g bei trocknenden Ölen) nur mit folgenden Abweichungen:

a) Es genügen 10 ccm 10 %-ige Jodkaliumlösung;
b) der Jodüberschuß soll etwa 70 % betragen, d. h. von 100 Teilen zugesetzten Halogens sollen nur etwa 30 % zur Addition verbraucht werden;
c) die Einwirkungsdauer soll für feste Fette und Öle mit niedriger Jodzahl wenigstens 15 Minuten, für Öle mit höherer Jodzahl länger und für Leinöl eine Stunde betragen. J. Lewkowitsch empfiehlt als Einwirkungsdauer bei Fetten und Ölen mit einer unter 100 liegenden Jodzahl $^1/_2$ Stunde, bei halbtrocknenden Ölen $^1/_2$—1 Stunde und bei trocknenden Ölen 1 bis höchstens 2 Stunden;

---

[1]) Bei Ölen mit hohen Jodzahlen findet man nach dem Wijsschen Verfahren zwar etwas höhere Werte; diese sind aber, wie Wijs nachgewiesen hat, zweifellos die richtigeren, weil bei dem v. Hüblschen Verfahren in diesen Fällen eine richtige Titerstellung unmöglich ist.

[2]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie u. Analyse der Öle, Fette u. Wachse, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1905, 1, 274.

d) da der Titer der Jodlösung sich nur wenig ändert — J. Lewkowitsch fand ihn nach 5 Monaten noch unverändert — so genügt auch bei trocknenden Ölen die einmalige Einstellung derselben durch einen blinden Versuch.

J. Hanus[1]) hat an Stelle der Jodmonochloridlösung die Anwendung einer Jodmonobromidlösung in Eisessig empfohlen, die vor der ersteren den Vorzug haben soll, daß sie leichter hergestellt werden kann, und daß eine Einwirkungsdauer von 15 Minuten auch bei trocknenden Ölen genügt.

6. Phytosterin-Probe und Phytosterinacetat-Probe nach A. Bömer.

A. Bömer[2]) fand in allen von ihm untersuchten tierischen Fetten (Schweinefett, Rindsfett, Hammelfett, Butterfett, Lebertran, Eieröl) Cholesterin (Schmelzp. 148,4—150,8° korrig.) und in allen pflanzlichen Fetten und Ölen (Olivenöl, Palmbutter, Palmkernfett, Baumwollsamenöl, Erdnußöl, Sesamöl, Rüböl, Rapsöl, Hanföl, Mohnöl, Leinöl, Rizinusöl) Phytosterine[3]) (Schmelzpunkte 138,0—143,8° korrig.) und gründet hierauf seine beiden Verfahren[4]) zur Unterscheidung von Tier- und Pflanzenfetten und zum Nachweise von Pflanzenfetten in Tierfetten, die Phytosterin-Probe und die Phytosterinacetat-Probe. Von diesen ist die Phydosterinacetat-Probe weit empfindlicher und für den mit kristallographischen Untersuchungen weniger Vertrauten auch im allgemeinen leichter ausführbar, als die Phytosterin-Probe; dagegen führt die letztere, wenn es sich nur um den Nachweis handelt, ob Pflanzenfette bezw. größere Beimischungen von Pflanzenfetten zu Tierfetten vorliegen, weit schneller und mit geringeren Substanzmengen zum Ziele.

Zur Prüfung der Fette mittels der Phytosterin-Probe und Phytosterinacetat-Probe ist zunächst die Abscheidung des sog. unverseifbaren Anteils (des „Roh-Cholesterins bezw. -Phytosterins") erforderlich, welche nach A. Bömer[5]) in folgender Weise erfolgt:

a) Abscheidung des Roh-Cholesterins bezw. -Phytosterins.[6]) 100 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 1—1$^1/_2$ l Inhalt auf dem Wasser-

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 913.

[2]) Ebenda 1898, **1**, 81.

[3]) Während es sich bei den Cholesterinen aus Tierfetten anscheinend um eine einheitliche Verbindung handelt, zeigen die aus den verschiedenen Pflanzenfetten dargestellten Phytosterine selbst, wie auch ihre Ester, so große Unterschiede in den Schmelzpunkten, daß es sich bei ihnen offenbar nicht um eine einheitliche Verbindung, sondern entweder um verschiedene isomorphe Körper oder wenigstens um Gemische zweier oder mehrerer Körper in verschiedenen Verhältnissen handelt. Das Phytosterin aus Maisöl, dem A. H. Gill und Ch. G. Tufts (Journ. Amer. chem. Soc. 1903, **25**, 251 u. 254; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 47 u. 48) den Namen Sitosterin gegeben haben, ist hierin von den übrigen Phytosterinen nicht verschieden.

[4]) E. Salkowski (Zeitschr. analyt. Chem. 1887, **26**, 557) hat zuerst die Verschiedenheit der in tierischen und Pflanzenfetten vorkommenden Alkohole (Cholesterine) zum Nachweise von Pflanzenfetten in tierischen Fetten, insbesondere von Baumwollsamenöl, Rüböl und Leinöl im Lebertran verwendet. Er will im Butterfett neben Cholesterin auch Phytosterin gefunden haben und nimmt ferner an, daß das Phytosterin nur in Samenölen und nicht in den aus dem Fruchtfleisch gewonnenen Ölen (Palmbutter, Olivenöl) vorkomme.

[5]) Für die Abscheidung des „unverseifbaren Anteils" der Fette und Öle nach A. Bömer ist ein Arbeiten mit verhältnismäßig großen Äthermengen erforderlich; es sind daher vorwiegend aus diesem Grunde eine Reihe von anderen Vorschlägen gemacht worden, die ebenfalls Verwendung finden können, von denen aber keines, was Schnelligkeit der Ausführung betrifft, das nachstehend beschriebene Verfahren erreicht.

[6]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, **1**, 21.

bade geschmolzen und mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kalihydrat + 1 l Alkohol von 70° Tr.)[1]) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler (als solcher kann ein etwa $^{3}/_{4}$ m langes, hinreichend weites, mit angefeuchtetem Filtrierpapier umlegtes Glasrohr dienen) verseift, wobei man anfangs häufig und kräftig umschüttelt, bis der Kolbeninhalt beim Schütteln klar geworden ist, und dann noch $^{1}/_{2}$—1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln die Seife auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf gibt man die noch warme Seifenlösung in einen Schütteltrichter von etwa 2 l Inhalt, in den man vorher 300 ccm Wasser gegeben hat, und spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit weiteren 300 ccm Wasser in den Schütteltrichter.

Nachdem die Seifenlösung hinreichend abgekühlt ist, setzt man 800 ccm Äther hinzu und schüttelt den Inhalt etwa $^{1}/_{2}$—1 Minute kräftig durch. In einigen Minuten setzt sich die Ätherlösung vollständig klar ab. Man trennt sie in der üblichen Weise von der Seife, filtriert sie, um etwa vorhandene geringe Mengen der Seifenlösung zu entfernen, in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben und destilliert den Äther nach Zusatz von 1—2 Bimsteinstückchen ab. Die Seifenlösung schüttelt man noch 2- oder 3-mal in derselben Weise mit 400 ccm Äther aus, gibt die Ätherlösung jedesmal zu dem Destillationsrückstande der vorhergehenden Ausschüttelung und destilliert die Auszüge in derselben Weise ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers[2]) bleiben in dem Kolben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück. Man entfernt dieselben durch Eintauchen des Kolbens in das kochende Wasserbad unter Einblasen von Luft und verseift den vorwiegend aus Cholesterin (bezw. Phytosterin) und der durch den Äther gelösten Seife bestehenden Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen unverseiften Fettes nochmals mit 10 ccm obiger Kalilauge etwa 5—10 Minuten im Wasserbade am Rückflußkühler (wie oben angegeben). Den Inhalt des Kolbens führt man alsdann sofort in einen kleinen Scheidetrichter über, spült mit 20—30 ccm Wasser nach und schüttelt nach dem Erkalten zweimal mit 100 ccm Äther aus. Nachdem sich in einigen Minuten die Ätherlösung klar abgesetzt hat,[3]) läßt man die unterstehende wässerig-alkoholische Schicht abfließen und wäscht die Ätherlösung 3-mal mit etwa 10 ccm Wasser. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther zur Entfernung etwa vorhandener Wassertröpfchen in ein Erlenmeyer-Kölbchen und destilliert den Äther langsam ab.

Beim Trocknen im Wasserdampftrockenschranke erhält man einen meist festen, bei tierischen Fetten schön strahlig kristallinen Rückstand, welcher das Cholesterin bezw. Phytosterin enthält.

Die vorstehenden Mengenverhältnisse müssen genau innegehalten werden, weil anderenfalls die Ausschüttelungen unter Umständen Schwierigkeiten bieten.

---

[1]) Da sich die alkoholische Kalilauge bei längerem Stehen meist etwas verändert (Braunfärbung), kann man auch eine wässerige Kalilauge (200 g Kalihydrat mit Wasser zu 300 ccm gelöst) vorrätig halten und statt der 200 ccm alkoholischer Kalilauge 60 ccm der wässerigen Lauge und 140 ccm 95 %-igen Alkohol zur Verseifung verwenden.

[2]) Um den Äther wieder zu weiteren Ausschüttelungen verwenden zu können, muß man ihn durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser von seinem Alkoholgehalte möglichst befreien.

[3]) Sollte sich die Flüssigkeit statt in 2 in 3 Schichten teilen, so setzt man noch geringe Mengen (10—20 ccm) Wasser hinzu und schüttelt nochmals um.

Will man nur 50 g oder weniger Fett anwenden, so müssen die anzuwendenden Mengen Kalilauge, Wasser und Äther bei der ersten Verseifung entsprechend erniedrigt werden.

b) **Phytosterin-Probe** (Untersuchung der Kristallformen).[1] Sie beruht auf der Unterscheidung des Cholesterins und des Phytosterins bezw. ihrer Gemische durch die Kristallform. Man löst das nach a erhaltene Roh-Cholesterin bezw. -Phytosterin je nach seiner Menge in 5—20 ccm absolutem Alkohol, gibt die Lösung in ein entsprechend großes Kristallisationsschälchen und läßt unter anfänglichem Bedecken mit einem Uhrglase die Lösung erkalten und verdunsten. Nach einiger Zeit — je nach der Menge des verwendeten Alkohols, unter Umständen auch erst nach 2—3 Stunden — beginnt die Kristallisation.

Diese weist meistens schon nach ihrem makroskopischen Bilde bei Cholesterin und Phytosterin große Verschiedenheiten auf. Beim Cholesterin aus Tierfetten beginnt die Kristallisation mit der Bildung einer dünnen glänzenden Krystalldecke auf der Oberfläche der Flüssigkeit; bei stärkeren Konzentrationen durchsetzen große dünne, kaum sichtbare Tafeln die ganze Flüssigkeit. Die Kristalle zeigen aus der Flüssigkeit gebracht und von der Mutterlauge getrennt, einen starken Seidenglanz. Beim Phytosterin zeigt sich bei der Kristallisation ein anderes Bild. Aus verdünnten Lösungen scheiden sich, meistens vom Rande beginnend, bis zu 1 cm lange, verhältnismäßig dicke Nadeln aus. Aus konzentrierten und verhältnismäßig stark durch sonstige unverseifbare Stoffe verunreinigten Lösungen scheiden sich gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit sehr feine Nädelchen ab.

Zur mikroskopischen Untersuchung der Kristalle entnimmt man am besten mittels eines kleinen Platinspatels einige Kristalle aus der Lösung[2] und bringt sie gleichzeitig mit etwas Mutterlauge auf ein Objektglas, bedeckt mit einem Deckgläschen und untersucht die Kristalle im gewöhnlichen, aber stark kondensierten Tageslichte und wenn möglich auch im polarisiertem Lichte. Unter Umständen empfiehlt es sich, die ersten Kristallisationen wieder in Alkohol zu lösen und sie nochmals umzukristallisieren.

Die Unterschiede in den Kristallformen sind folgende:

α) Cholesterinkristalle. Diese stellen dünne Tafeln mit rhombischem Umriß (Fig. 262 a) dar, die wahrscheinlich dem triklinen Kristallsystem angehören und bei denen die sog. Auslöschungsrichtungen — bei der also die Kristalle unter dem Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nikols dunkel erscheinen —, wie in den Figuren durch die Pfeile angedeutet ist, fast diagonal verlaufen. Neben diesen rhombischen Tafeln treten auch häufig die Formen Fig. 262 b, c und, allerdings seltener, auch die Form d auf.

β) Phytosterinkristalle. Diese bestehen meist aus dünnen verhältnismäßig breiten Nadeln mit zweiseitiger Zuspitzung (Fig. 263 a); manchmal fehlt aber auch die Zuspitzung (Fig. 263 c) und vereinzelt sind die Kristalle an den Enden auch abgeschrägt, indem die eine der beiden zuspitzenden Flächen fehlt (Fig. 263 b). Je öfter die Phytosterinkristalle umkristallisiert und je reiner sie somit werden, desto größer werden sie meist und desto mannigfaltiger wird auch ihre Form. In der Regel haben bei den späteren Kristallisationen die Phytosterinkristalle die

[1] Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, 1, 21 u. 532.

[2] Von anderer Seite ist empfohlen worden, einige Tropfen der alkoholischen Lösung auf dem Objektglase direkt verdunsten zu lassen und diese mikroskopisch zu untersuchen. Unter den meisten Verhältnissen ist aber eine Untersuchung größerer Kristalle wünschenswert und es empfiehlt sich nicht, sich an gewisse oberflächliche Erscheinungen der Kristalle zu halten, sondern die Natur der Kristalle (Winkel, Auslöschungsrichtung usw.) genau zu studieren.

Form breiter sechsseitiger Tafeln (Fig. 263 d), doch beobachtet man auch die Kristallformen g und h in Fig. 263. Die verschiedenen Formen treten auch bei ein und derselben Kristallisation vielfach nebeneinander auf. Die Kristallformen e und f dagegen werden nur selten angetroffen.

Die „Auslösungsrichtungen" liegen parallel der Längsrichtung der Kristalle und senkrecht dazu. Cholesterin- und Phytosterinkristalle unterscheiden sich auch durch die Größe ihrer Winkel; doch sei in dieser Hinsicht auf die Quelle verwiesen.

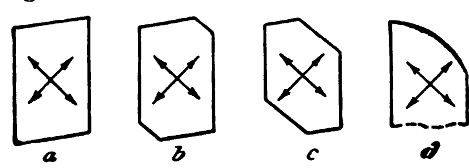


Fig. 262.
Kristallformen des Cholesterins.
Nach A. Bömer.

γ) Mischungen von Cholesterin und Phytosterin. Diese kristallisieren nicht in nebeneinander auftretenden Formen von Cholesterin und Phytosterin, sondern, wenn beide Körper in ungefähr gleichen Mengen vorhanden sind oder das Phytosterin vorherrscht, in den gleichen oder doch (bis auf die Differenz in den Winkeln) so gut wie gleichen Formen, wie die reinen Phytosterine. Wenn dagegen Cholesterin in der Mischung bedeutend vorherrschend ist, so ist die Kristallform des Gemisches weder die des Phytosterins noch Cholesterins, sondern es entstehen große Mengen äußerst feiner, kurzer Kristallnädelchen (Fig. 264 a),

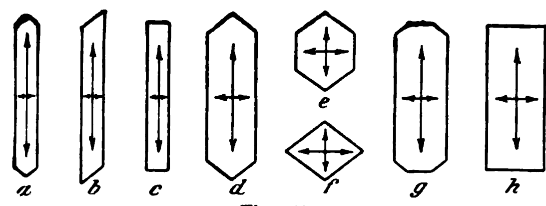


Fig. 263.
Kristallformen des Phytosterins.
Nach A. Bömer.

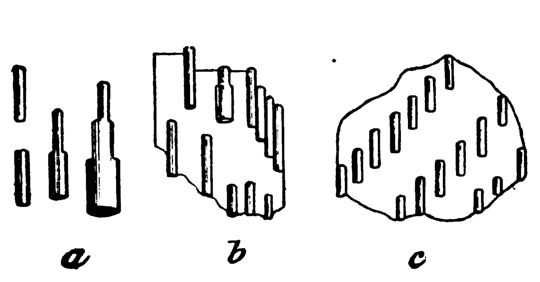


Fig. 264.
Kristallformen von Mischungen des Cholesterins mit Phytosterin.
Nach A. Bömer.

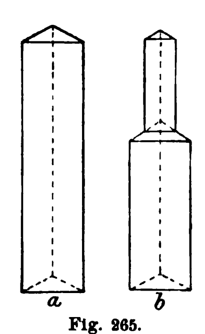


Fig. 265.
Kristallformen von Mischungen d. Cholesterins mit Phytosterin. (Stärker vergrößert als Fig. 264 a.) Nach A. Bömer.

die sich bei genauerer Untersuchung als dreiseitige Säulchen erkennen lassen (Fig. 265) und die für derartige Gemische kennzeichnend sind.

Bei sehr langsamem Kristallisieren aus verdünnter Lösung erhält man zuweilen aus dieser Mischung auch große dünne Tafeln, die am Rande fast ausschließlich aus den obigen feinen Nädelchen bestehen (Fig. 264 b) oder auf denen zahlreiche Nädelchen in paralleler Stellung (Fig. 264 c) angeordnet sind. Diese Mischkristalle beobachtet man selbst noch in Gemischen, in denen auf 1 Teil

Phytosterin 10—20 Teile Cholesterin kommen. Ist dagegen der Phytosteringehalt der Mischung noch geringer, z. B. 1 Teil Phytosterin auf 50 Teile Cholesterin, so lassen sich die Kristalle von denen des reinen Cholesterins makro- und mikroskopisch nicht unterscheiden.

c) **Phytosterinacetat-Probe.** Sie beruht auf dem etwa 10—20° betragenden Unterschiede der Schmelzpunkte der Acetylester des Cholesterins einerseits und der Phytosterine andererseits und der Eigenschaft dieser Ester in Gemischen nicht zusammen, sondern getrennt zu kristallisieren. Da die Acetylester der Phytosterine schwerer in Alkohol löslich sind, als der des Cholesterins, so reichern sich beim fraktionierten Umkristallisieren die ersten Krystallisationen immer mehr mit den Phytosterinestern an, die man durch ihre höheren Schmelzpunkte (125,6—137,0° korrig.) von dem Cholesterinester (Schmelzp. 114,3—114,8° korrig.) unterscheidet bezw. in Gemischen neben diesen nachweist.

Man verbindet am besten die Phytosterinacetat-Probe mit der Phytosterin-Probe und verfährt nach A. Bömer[1]) in folgender Weise:

Das aus 50 oder besser aus 100 g Fett in der oben (S. 534) beschriebenen Weise gewonnene Roh-Cholesterin bezw. -Phytosterin löst man in möglichst wenig absolutem Alkohol (1), führt es unter Nachspülen mit geringen Mengen Alkohol in ein kleines Kristallisationsschälchen (2) über und läßt kristallisieren.

Die sich zuerst ausscheidenden Kristalle prüft man mittels der „Phytosterin-Probe" (S. 536) mikroskopisch auf ihre Kristallform, ob Cholesterin oder Phytosterin bezw. Mischkristalle vorliegen (3). Nachdem dies geschehen ist, verdunstet man den Alkohol wieder vollständig auf dem Wasserbade, setzt darauf 2—3 ccm Essigsäureanhydrid (4) hinzu, erhitzt, unter Bedeckung des Schälchens mit einem Uhrglase (5), auf dem Drahtnetze etwa $^1/_4$ Minute zum Sieden und verdunstet nach Entfernung des Uhrglases den Überschuß des Essigsäureanhydrides auf dem Wasserbade (6). Darauf erhitzt man den Inhalt des Schälchens unter Bedeckung mit einem Uhrglase mit so viel absolutem Alkohol wie zur Lösung des Esters erforderlich ist (7) und

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, 4, 1070. Von dieser Vorschrift weicht die der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D zum „Fleischbeschau-Gesetz" für die Untersuchung des Schweineschmalzes auf Pflanzenfette etwas ab; sie lautet:

„100 g Fett werden in einem Kolben von 1 l Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge, welche in 1 l Alkohol von 70 Volumprozenten 200 g Kaliumhydroxyd enthält, auf dem kochenden Wasserbad am Rückflußkühler verseift. Nach beendeter Verseifung, die etwa $^1/_2$ Stunde Zeit erfordert, wird die Seifenlösung mit 600 ccm Wasser versetzt und nach dem Erkalten in einem Schütteltrichter viermal mit Äther ausgeschüttelt. Zur ersten Ausschüttelung verwendet man 800 ccm, zu den folgenden je 400 ccm Äther. Aus diesen Auszügen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand nochmals mit 10 ccm obiger Kalilauge 5—10 Minuten im Wasserbade erhitzt, die Lösung mit 20 ccm Wasser versetzt und nach dem Erkalten zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird viermal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, danach durch ein trocknes Filter filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird in ein Glasschälchen gebracht und darin bei 100° getrocknet. Darauf setzt man 2—3 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, erhitzt, unter Bedeckung des Schälchens mit einem Uhrglas, auf dem Drahtnetz etwa $^1/_2$ Minute lang zum Sieden und verdunstet den Überschuß des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird vier- bis fünfmal aus geringen Mengen, etwa 1 bis 1,5 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert und von der dritten Kristallisation ab jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt. Schmilzt das letzte Kristallisationsprodukt erst bei 117° (korrigierter Schmelzpunkt) oder höher, so ist der Nachweis von Pflanzenöl als erwiesen zu betrachten."

überläßt die klare Lösung anfangs — bis zum Erkalten auf Zimmertemperatur — unter Bedeckung mit einem Uhrglase der Kristallisation.

Nachdem die Hälfte bis zwei Drittel der Flüssigkeit verdunstet und der größte Teil des Esters auskristallisiert ist, filtriert man die Kristalle durch ein kleines Filter ab und bringt den in der Schale noch befindlichen Rest mit Hilfe eines kleinen Spatels und durch zweimaliges Aufgießen von 2—3 ccm 95 $^0/_0$-igem Alkohol gleichfalls auf das Filter. Den Inhalt des Filters (8) bringt man wieder in das Kristallisationsschälchen zurück, löst denselben je nach seiner Menge in 2—10 ccm absolutem Alkohol und läßt wiederum kristallisieren (9). Nachdem der größte Teil des Esters auskristallisiert ist, filtriert man abermals ab (10) und kristallisiert weiter in derselben Weise so lange um, wie die Menge des Esters ausreicht (11). Von der dritten Kristallisation an bestimmt man den Schmelzpunkt (12) des Esters und wiederholt diese Bestimmung bei jeder folgenden Kristallisation (13).

Ist bei den in dieser Weise ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen bei der letzten Kristallisation der Ester bei 116° (Korrigierter Schmelzpunkt) noch nicht vollständig geschmolzen, so ist ein Zusatz von Pflanzenfett anzunehmen, schmilzt der Ester aber erst bei 117° (Korrigierter Schmelzpunkt) oder noch höher, so kann ein Gehalt an Pflanzenfett mit Bestimmtheit als erwiesen angesehen werden (14).

Erläuterungen zu vorstehendem Verfahren:

1. Man kommt etwas schneller zum Ziele, wenn man aus der nach der zweiten Verseifung erhaltenen ätherischen Lösung den Äther bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, diesen sofort in das Kristallisationsschälchen überführt, hierin den Rest des Äthers abdunstet, den Rückstand im Wasserdampf-Trockenschranke trocknet und dann in Alkohol löst.
2. Wir haben zu den Versuchen stets dünnwandige Glasschälchen mit flachem Boden (von Fr. Hugershoff in Leipzig bezogen) verwendet und zwar zu den ersten Kristallisationen in der Regel Schälchen von 6 cm, zu den späteren dagegen solche von 4 cm oberem Durchmesser.
3. Es empfiehlt sich stets die „Phytosterin-Probe“, d. h. die Bestimmung der Kristallform der Alkohole vor der Veresterung, mit der Phytosterinacetat-Probe zu verbinden, um auch gleichzeitig ein Urteil darüber zu gewinnen, ob größere oder geringere Mengen von Pflanzenfett vorhanden sind. Selbstredend ist es nicht notwendig, die Gesamtmenge des Rohcholesterins zur Phytosterin-Probe in Alkohol zu lösen und kristallisieren zu lassen; man kann auch sofort einen Teil der ätherischen Lösung oder einen Teil des festen Rohcholesterins bezw. -phytosterins abtrennen. Immerhin dürfte sich aber das oben vorgeschlagene Verfahren als am besten erweisen, da einerseits die Kristalle größer und daher für die mikroskopische Beobachtung geeigneter ausfallen werden und andererseits auch auf diese Weise der Substanzverlust am geringsten sein wird.
4. Wir verwendeten stets „Acidum aceticum purissimum anhydricum“ von E. Merck in Darmstadt. Die angegebene Menge von 2—3 ccm genügt, wenn es sich um Tierfette oder Gemische dieser mit wenigen Prozenten Pflanzenfett handelt, für die bei diesen vorkommenden geringen Cholesterinmengen. Enthält das Fett größere Mengen von Pflanzenfetten oder ist es ein reines Pflanzenfett, und ist die Menge des Rohcholesterins bezw. -phytosterins infolgedessen größer, so empfiehlt es sich entsprechend mehr Essigsäureanhydrid zu verwenden.
5. Es empfiehlt sich das Schälchen beim Erhitzen mit dem Essigsäureanhydrid bedeckt zu halten, einerseits, weil man dadurch eine Belästigung durch die unangenehm auf die Augen wirkenden Dämpfe des Essigsäureanhydrides vermeidet, andererseits aber hauptsächlich deswegen, weil auf diese Weise durch das an den Wänden der Schale und an dem Uhrglase sich wieder verdichtende Essigsäureanhydrid etwaige Teile des Rohcholesterins, welche sich vorher beim Verdunsten der Lösung an den Wänden

des Schälchens angesetzt haben, wieder sicher in die Flüssigkeit zurückgebracht und verestert werden.

6. Der Verdunstungsrückstand stellt bei Wasserbadwärme in der Regel eine hellbraune klare harzige Masse dar, die beim Erkalten meist trübe und fest wird.

7. Die erforderliche Menge richtet sich ganz nach der Menge des vorhandenen Rohcholesterins bezw. des Esters. Es dürften im allgemeinen wegen der Schwerlöslichkeit des Esters (100 ccm absol. Alkohol vermögen bei 17,5° nur 0,60 g Cholesterinester und 0,47 g Phytosterinester in Lösung zu halten!) bei reinen tierischen Fetten und solchen mit nur wenig Pflanzenfett, aus denen man etwa 0,1—0,3 g Rohcholesterin erhält, 10—25 ccm absol. Alkohol erforderlich sein. Bringt man beim Erhitzen mit diesen Alkoholmengen den Ester nicht in Lösung, so nimmt man eben mehr Alkohol.

   Es empfiehlt sich, die erste Kristallisation, bei der es vorwiegend darauf ankommt, die Ester von den nicht kristallisierenden Verunreinigungen zu trennen, recht langsam etwa in 1—2 Stunden erfolgen zu lassen. Erfolgt die Kristallisation sofort nach dem Erkalten, so empfiehlt es sich, nach Zusatz von etwas Alkohol die Kristalle nochmals durch Erwärmen in Lösung zu bringen.

8. Es empfiehlt sich, das noch feuchte Filter auf einem Tonteller noch möglichst von der Flüssigkeit zu befreien.

9. Bei dieser und den weiteren Kristallisationen kann man die Menge des zur Lösung der Kristalle dienenden Alkohols ohne Nachteil so knapp bemessen, daß die größte Menge der Kristalle schon nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auskristallisiert ist; nur empfiehlt es sich auch hier, bis zum Erkalten der Lösung auf Zimmertemperatur das Schälchen mit einem Uhrglase bedeckt zu halten, damit die Erkaltung und Verdunstung im Anfange nicht zu schnell erfolgt.

10. Man muß natürlich beim Abfiltrieren der weiteren Kristallisationen immer möglichst kleine Filterchen nehmen oder aber man kann, — was meist noch zweckmäßiger erscheint — etwa von der dritten Kristallisation an den feuchten Kristallbrei mit der Mutterlauge, anstatt ihn durch ein in einem Trichter befindliches Filter zu filtrieren, mittels eines kleinen Spatels auf die Mitte eines Stückchens möglichst glatten Filtrierpapieres auf einen Tonteller bringen und die Mutterlauge von diesem einsaugen lassen. Nachdem dies geschehen ist, deckt man die Kristalle behufs vollständiger Befreiung von der noch anhaftenden Mutterlauge mit einigen Tropfen 95 %-igen Alkohols.

11. Dies hat man naturgemäß zum Teil selbst in der Hand. Läßt man bei den einzelnen Kristallisationen sehr viel auskristallisieren, so reicht natürlich die Substanz zu öfteren Kristallisationen aus; läßt man dagegen nur wenig auskristallisieren, so erreicht man dadurch eine verhältnismäßig stärkere Anreicherung der Kristalle mit etwa vorhandenem Phytosterinester.

12. Es empfiehlt sich, die Schmelzpunktbestimmungen mit einem verkürzten Normalthermometer für die Temperaturen 100—150° nach Graebe-Anschütz auszuführen, und dasselbe bis mindestens zu dem Teilstriche 116° bezw. dem zu erwartenden Schmelzpunkte in die Heizflüssigkeit eintauchen zu lassen. In diesem Falle ist eine Korrektur des Schmelzpunktes nicht erforderlich. Benutzt man dagegen ein längeres Thermometer, so genügt es, den Schmelzpunkt für den aus der Heizflüssigkeit hervorragenden Quecksilberfaden zu korrigieren nach der Gleichung:

$$S = T + n(T - t) \,.\, 0{,}000154$$

worin bedeutet:

S den korrigierten Schmelzpunkt,
T den beobachteten Schmelzpunkt,
n die Länge des aus der Heizflüssigkeit hervorragenden Quecksilberfadens in Temperaturgraden,
t die mittlere Temperatur der die hervorragende Quecksilbersäule umgebenden Luft, gemessen mittels eines zweiten Thermometers, welches man an der Mitte des hervorragenden Quecksilberfadens anbringt.

13. Es erscheint im Interesse der Substanzersparung nicht erforderlich, bei jeder Kristallisation Doppelbestimmungen des Schmelzpunktes auszuführen, da sich die Schmelzpunkte einer jeden Kristallisation jedesmal durch die Schmelzpunkte der folgenden Kristallisation, die gleich oder höher sein müssen, kontrollieren lassen.
14. Die Schmelzpunktangaben 116 (korr.) bezw. 117° (korr.) beziehen sich auf die vollständige Schmelzung der Ester, während der Beginn des Schmelzens (das Durchsichtigwerden) durchweg etwa 0,5° tiefer liegt. Wenn A. Bömer bei reinen Essigsäure-Cholesterinestern den Punkt des vollständigen Schmelzens auch nicht über 114,6° (korr.) gefunden hat, so hält er es doch für angebracht, erst von 116° an auf einen Zusatz von Pflanzenfett zu schließen, da die Bestimmung der Schmelzpunkte je nach der Ausführung derselben von verschiedenen Beobachtern vielfach bei einer und derselben Substanz nicht unerhebliche Abweichungen aufweist. Ferner hat er vorläufig die Grenze — 117° (korr.) —, von der an mit Bestimmtheit auf einen Zusatz von Pflanzenfett zu schließen ist, absichtlich so weit hinaufgeschoben, obgleich sie voraussichtlich schon bei 116° (korr.) liegen dürfte, bis ein noch größeres Untersuchungsmaterial vorliegt.

Die Phytosterinacetat-Probe eignet sich zum Nachweise aller Pfanzenfette in allen Tierfetten.[1]) Sie ist bis jetzt im Prinzip nur eine qualitative Prüfung, wenngleich bei geringen Zusätzen, wenn die Art der Pflanzenfette bekannt ist, bei längerer Übung und beim Vergleich mit Mischungen von bekanntem Gehalt eine annähernde Schätzung der zugesetzten Menge Pflanzenfett nicht ausgeschlossen ist.

[1]) Bei Wollfett ist das Verfahren noch nicht angewendet worden und muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob dasselbe bei diesem wegen seines hohen Cholesteringehaltes und wegen des Gehaltes an Isocholesterin den Nachweis von Pflanzenfett bezw. geringer Mengen desselben ermöglicht.

Übersichtstabelle analytischer Kon-

I. Pflanzliche

No.	Bezeichnung der Fette und Öle.	Spezifisches Gewicht des Fettes		Des Fettes		Der Fettsäuren	
		bei 15°	bei 100° (Wasser von 15° = 1)	Schmelzpunkt Grad	Erstarrungspunkt Grad	Schmelzpunkt Grad	Erstarrungspunkt Grad
	A. Feste Fette.						
1	Palmfett (-butter)	0,921—0,947	0,857—0,860	27—43	31—39	47—50	39—46
2	Palmkernfett	0,952—0,955	0,867—0,873	23—28	20—24	21—29	20—26
3	Kokosfett (-butter) . . .	0,925—0,926	0,863—0,874	20—28	14—23	24—27	16—23
4	Kakaofett (-butter) . . .	0,945—0,976	0,857—0,858	28—36	20—27	48—53	45—51
5	Mowrafett (Bassia longifolia)	0,918	—	25—42	17—36	40—45	38—40
6	Sheafett (Bassia Parkii)	0,953—0,955	0,859	23—28	17—18	40—57	38—52
7	Stillingiafett (-talg) . .	0,915—0,921	0,860	35—53	24—38	39—57	34—56
8	Japantalg (von Rhus-Arten) .	0,970—0,993	0,873—0,875	50—56	46—53	56—62	53—57
	B. Nichttrocknende Öle.[2]						
9	Olivenöl	0,914—0,920	0,862—0,864	flüssig	— 6 bis + 10	19—33	17—25
10	Mandelöl.	0,914—0,920	—	"	— 10 bis — 22	13—14	5—12
11	Haselnußöl	0,915—0,924	—	"	— 10 bis — 20	17—25	9—20
12	Erdnußöl.	0,911—0,926	0,864—0,867	"	— 7 bis + 3	27—36	22—32
13	Rüböl (Rapsöl)	0,911—0,918	0,863	"	0 bis — 10	16—22	12—19
14	Ravisonöl	0,918—0,922	—	"	0 bis — 8	—	—
15	Sesamöl	0,921—0,924	0,871	"	— 4 bis — 6	21—32	18—29
16	Baumwollsamenöl . . .	0,920—0,930	0,867—0,874	"	— 1 bis + 4	34—43	31—40
17	Baumwollsamenstearin .	0,919—0,923	—	26—40	16—33	27—30	21—35
18	Maisöl	0,921—0,927	0,871—0,876	flüssig	— 10 bis — 15	16—23	13—16
19	Bucheckernöl	0,920—0,923	—	"	— 17 bis — 18	23—24	17
20	Sojabohnenöl	0,924—0,927	—	"	8—15	27—29	23—25
21	Leindotteröl.	0,920—0,933	—	"	— 17 bis — 19	18—20	13—14
	C. Trocknende Öle.						
22	Sonnenblumenöl	0,924—0,936	0,919 (bei 90°)	"	— 16 bis — 19	17—24	17—18
23	Mohnöl.	0,924—0,937	0,873	"	— 17 bis — 19	20—21	16—17
24	Hanföl	0,925—0,931	—	"	— 28	17—19	14—16
25	Walnußöl	0,925—0,928	0,870	— 15 bis — 28	— 28	15—20	16—20
26	Holzöl (Elaeococca). . .	0,933—0,943	—	—	unter — 17	30—49	31—37
27	Leinöl	0,930—0,941	0,881	— 16 bis — 20	— 20 bis — 27	11—24	13—21

[1]) Die Zahlen der Tabelle der 2. Auflage sind ergänzt nach Benedikt-Ulzer, Analyse Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Braunschweig 1905, Fr. Vieweg

[2]) Einen Teil dieser Öle bezeichnet man auch wohl als halbtrocknende Öle.

[3]) Anscheinend nicht korrigierter Schmelzpunkt.

stanten von Fetten und Ölen.[1])

Fette und Öle.

Refraktometerzahl (Zeißsches Butter-Refraktometer) bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl (mg KOH für 1 g Fett)	Reichert-Meißlsche Zahl (für 5 g Fett)	Jodzahl des Fettes	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Unverseifbarer Anteil der Fette %	Schmelzpunkt des Phytosterins bezw. Cholesterins (korrig.)	No.
—	36,5	196—203	0,3—1,0	50—52	94,6	wenig	139,1	1
—	36,5	241—255	3,4—6,8	10—18	—	0,23	140,1	2
—	33,5—35,5	246—268	6,0—8,5	8—10	32—54	—	—	3
—	46,0—47,8	192—202	0,2—1,6	33—42	—	—	—	4
—	—	188—192	1,7	50—64	—	2,34	—	5
—	49,0	179—192	—	52—67	—	3,50	—	6
—	38 (bei 50°)	199—204	0,7	19—53	97,0	—	—	7
—	—	207—238	—	4—15	—	1,10—1,63	—	8
62,0—62,8	53,0—56,4	185—196	0,3—1,5	79—94	93—104	0,46—1,40	138,0—138,5	9
64,0—64,8	—	188—195	—	93—102	102	—	—	10
—	—	187—197	1,0	83—90	91—98	0,50	—	11
65,8—67,5	57,5	186—197	0—1,6	83—105	105—129	0,38—0,94	140,3—141,2	12
68,0	58,5—59,2	168—179	0—0,9	94—106	121—126	0,50—1,00	140,6—143,7	13
71,5	—	174—179	—	101—122	124	1,45—1,66	—	14
66,2—69,0	58,2—60,6	187—195	0,1—1,2	103—115	129—140	0,95—1,32	140,1—140,4	15
67,6—69,4	58,4—61,0	191—198	0,5—1,0	101—117	142—152 (16 u. 17)	0,73—1,64	139,1—139,3 (16 u. 17)	16
—	—	194—195	—	89—104		0,27		17
71,5	—	188—203	0,3—0,7	111—131	136—144	1,35—2,86	138,0—138,3[3])	18
—	—	191—196	—	104—120	—	—	—	19
—	—	190—193	—	121—124	131	0,22	—	20
—	—	188	—	133—142	165	—	—	21
72,2	63,4	188—194	0,5	120—135	154	0,31	—	22
72,0—74,5	65,2	189—198	0—0,6	131—158	150	0,43—0,50	139,6	23
—	—	190—193	—	140—166	—	1,08	140,6	24
—	64,8—68,0	186—197	—	132—152	167	—	—	25
—	—	179—211	—	150—166	145	0,42—1,10	—	26
81,0—87,5	72,5—74,5	188—195	0—0,9	170—202	190—210	0,64—2,30	140,1	27

der Fette und Wachsarten, 4. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1903, und J. Lewkowitsch, u. Sohn, sowie nach Einzelarbeiten.

II. Tierische

No.	Bezeichnung der Fette und Öle	Spezifisches Gewicht bei 15°	Spezifisches Gewicht bei 100° (Wasser von 15° = 1)	Des Fettes Schmelzpunkt Grad	Des Fettes Erstarrungspunkt Grad	Der Fettsäuren Schmelzpunkt Grad	Der Fettsäuren Erstarrungspunkt Grad
1	Kuhbutterfett	0,926—0,946	0,863—0,870	28—35	19—26	38—45	33—38
2	Margarinefett[1])	0,925—0,930	0,859	32—35	20—22	42	39,8
3	Rindsfett	0,943—0,953	0,860—0,861	42—50	27—38	41—47	39—47
4	Hammelfett	0,937—0,961	0,858—0,860	43—55	31—41	41—57	39—52
5	Oleomargarine	0,924—0,930	0,859—0,860	34	—	42—45	40—43
6	Schweinefett	0,931—0,938	0,859—0,864	34—48	26—32	35—47	34—42
7	Kunstspeisefett[1])	—	—	—	—	—	—
8	Schmalzöl	0,916	0,863	—	—	—	—
9	Pferdefett	0,916—0,933	0,861	15—54	20—48	36—44	30—38
10	Knochenfett	0,914—0,926	—	21—22	15—17	30—45	36—43
11	Gänsefett	0,916—0,930	—	25—40	18—34	35—41	31—40
12	Eieröl	0,914	0,881	22—25	8—10	35—39	—
13	Dorschlebertran	0,920—0,941	0,874	flüssig	0 bis — 10	21—25	13—24
14	Robbentran	0,916—0,930	0,873	„	— 2 bis — 3	22—23	16—20
15	Walfischtran	0,917—0,931	0,872	„	—	14—27	20—27
16	Delphintran	0,927	—	„	5 bis — 3	—	—
17	Wollschweißfett roh . . .	0,941—0,945	—	31—43	30—30,2	41,8	40
18	Wollschweißfett gereinigt .	0,973	0,902 (bei 98,5°)	—	38—40	—	—

III. Sonstige Fette,

No.	Bezeichnung der Fette und Öle	Spezifisches Gewicht bei 15°	Spezifisches Gewicht bei 100° (Wasser von 15° = 1)	Des Fettes Schmelzpunkt Grad	Des Fettes Erstarrungspunkt Grad	Der Fettsäuren Schmelzpunkt Grad	Der Fettsäuren Erstarrungspunkt Grad
1	Bienenwachs	0,959—0,975	0,813—0,827	63—70	60—63	—	—
2	Fichtenharz	1,070	—	90—100	—	—	—
3	Harzöl	0,960—1,000	—	—	—	—	—
4	Mineralöle	0,850—0,932	—	—	0 bis — 10	—	—
5	Paraffin	0,869—0,943	0,750—0,800	50—60	38—82	—	—
6	Ceresin	0,918—0,922	—	61—68	—	—	—

[1]) Dieses Fett enthält fast stets Pflanzenfette. Die höchsten Verseifungszahlen und Reichert-

[2]) Bei der Milch einzelner Kühe sind noch niedrigere Zahlen beobachtet worden.

[3]) Schmelzpunkt des Acetates.

[4]) Bei japanischem und chinesischem Schweinefett wurden Jodzahlen des Fettes bis 101,7 bis 57,3.

Fette und Öle.

Refraktometerzahl (Zeißsches Butter-Refraktometer) bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°	Verseifungszahl (mg KOH für 1 g Fett)	Reichert-Meißlsche Zahl (für 5 g Fett)	Jodzahl des Fettes	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Unverseifbarer Anteil der Fette %	Schmelzpunkt des Cholesterins bezw. Phytosterins (korrig.)	No.
—	39,4—46,0	219—233	17[2])—34	26—38	—	0,31—0,51	148,4—150,3	1
—	48,6—50,4	192—220[1])	0,1—6,5[1])	48—77	—	0,25—0,31	{136,0—142,2[1]) (128—131)[3])}	2
—	45,0—50,0	193—200	0,1—1,0	35—48	89—92	0,12—0,17	149,2—150,0	3
—	47,5—48,7	192—198	0,1—1,2	33—46	92,7	0,15	150,0	4
—	—	192—200	0,1—1,0	44—55	—	0,18—0,19	149,3—150,0	5
—	48,5—51,5	195—200	1,1	46—77[4])	89—116[4])	0,10—0,28	148,9—150,7	6
—	53	195—200	0,1—1,6	70—88	117—133	—	(123—127)[3])	7
—	41,0	193	—	67—88	94—95,8	—	—	8
—	51,0—60,0	183—200	0,2—2,1	71—90	124—125	—	—	9
—	—	181—195	—	46—63	—	0,5—1,8	—	10
—	50,0—51,5	184—198	0—2,0	59—81	—	—	—	11
68,5	—	184—191	0,4—0,7	69—82	—	4,50	150,5	12
75,0	71	171—206	—	123—181	167,6	0,54—7,83	150,5	13
72,7	64,0	178—196	0,1—0,2	127—161	—	0,38—1,40	—	14
65—70	56,0	188—224	0,7—12,5	106—140	144,7	0,65—3,72	—	15
—	—	197—203	11,2	100—127	—	—	—	16
—	—	78—109	7—10	20—21	—	38,7—44,0	—	17
—	—	98—127	12,3	11—15	—	—	—	18

Öle und Wachse.

—	42,9—45,6 (berechnet)	88—107	0,3—0,5	4—14	—	52,4—55,6	—	
—	—	178—182	—	122—137	—	—	—	2
—	—	—	—	—	—	98,7	—	3
—	—	—	—	—	—	100	—	4
—	—	—	—	2—3	—	100	—	5
—	—	—	—	0—0,6	—	100	—	6

Meißlschen Zahlen sind durch einen Gehalt an Kokosfett bedingt.

und solche der flüssigen Fettsäuren bis 138,7 beobachtet; die Refraktometerzahlen bei 40° gingen

Untersuchung und Beurteilung der verschiedenen Speisefette und -öle.

Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, haben wir die wichtigsten analytischen Konstanten der hauptsächlichsten Speisefette und -öle, sowie der zu ihrer Verfälschung dienenden Fette und Öle in den Tabellen (S. 542—545) zusammengestellt. Hinsichtlich der Beurteilung der Speisefette und -öle auf Grund dieser ihrer Konstanten ist zu berücksichtigen, daß in die Tabellen, soweit wie möglich, alle bei den betr. Fetten und Ölen beobachteten Zahlen Aufnahme gefunden haben, und daß vielleicht bei der Ermittelung mancher dieser Zahlen nicht hinreichend zuverlässig reine oder alte und ranzige Fette und Öle vorgelegen haben.

Die in der Regel beobachtete Höhe dieser Konstanten wird, soweit dies erforderlich ist, bei den einzelnen Speisefetten und -ölen noch besonders angegeben werden.

I. Butter und Butterschmalz.

Butter ist das erstarrte, aus der Milch abgeschiedene Fett, welches noch eine gewisse Menge süßer oder saurer Magermilch in gleichmäßiger und feinster Verteilung eingeschlossen enthält.

Der Hauptbestandteil der Butter ist das der Kuhmilch entstammende Fett.

Das Butterfett unterscheidet sich wesentlich dadurch von anderen tierischen Fetten, daß es neben den Glyzeriden der höheren Fettsäuren (Öl-, Palmitin- und Stearinsäure) auch eine größere Menge von Glyzeriden der niederen, flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure usw.) enthält.

Die mittlere Zusammensetzung der Butter ist nach zahlreichen Untersuchungen folgende:

Wasser	Fett	Kasein	Milchzucker	Milchsäure	Salze
13,45 %	83,70 %	0,76 %	0,50 %	0,12 %	1,59 %.

Je nach der Bereitungsweise unterscheidet man Butter aus süßem und solche aus saurem Rahm, je nach Jahreszeit und Fütterungsweise Winterbutter und Sommerbutter (Grasbutter), je nach der Güte Tafelbutter, Bauern- oder Landbutter, Faktoreibutter usw.

Um eine größere Haltbarkeit des Butterfettes zu erzielen, wird die Butter häufig durch Schmelzen von Wasser, Kasein, Milchzucker und Salzen befreit; die Butter wird, wie man zu sagen pflegt, ausgelassen. Das durch Schmelzen der Butter von den Milchbestandteilen getrennte klare Fett bildet erkaltet das Butterschmalz, die Schmalz- oder Schmelzbutter, in Süddeutschland Rindsschmalz, auch einfach Schmalz genannt.

Der Zusatz von Kochsalz zur Butter, den man in Süddeutschland nicht kennt, ist in Mittel- und Norddeutschland fast allgemein üblich und, sofern er sich in mäßigen Grenzen hält, nicht zu rügen.

Um der Butter, welche im Winter bei Trockenfütterung nahezu weiß ist, im Sommer bei Grünfütterung dagegen eine mehr oder minder gelbe Farbe hat, das ganze Jahr hindurch eine gleichmäßige Farbe zu geben, wird die Winterbutter vielfach gefärbt.

Neuerdings wird, namentlich in Amerika[1]), ranzige und sonstwie verdorbene Butter durch Auslassen, Behandeln mit Luft, erneutes Emulgieren mit Milch und darauffolgende Verbutterung wieder aufgefrischt (Renovated- oder Prozeßbutter).

---

[1]) Vergl. Ch. A. Crampton, Die Zusammensetzung von „Prozeß- oder Renovated-Butter". — Journ. Americ. Chem. Soc. 1903, 25, 358; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 43.

Durch fehlerhafte Darstellung oder Aufbewahrung kann die Butter leicht verderben. Mangelhaftes Auskneten der Butter, d. h. ungenügende Entfernung der Buttermilch, läßt sie rasch in Zersetzung übergehen, die sich meist in der Zunahme des Gehaltes an freien Fettsäuren äußert. Ferner bewirkt Aufbewahrung in unreinen Gefäßen, Zutritt von Luft und Licht das schnelle Ranzigwerden und das Talgigwerden der Butter. Durch die Tätigkeit von Mikroorganismen entstehen Fehler im Geschmack, Geruch und Aussehen der Butter (verschimmelte und rote Butter usw.).

Die hauptsächlichsten Verfälschungen der Butter sind:

1. Absichtliche Erhöhung des Wasser- oder Salzgehaltes der Butter.
2. Ersatz des Butterfettes durch andere, minderwertige Fette tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.
3. Zusätze von Frischhaltungsmitteln, wie Borsäure, Salizylsäure, Formalin usw.
4. Verkauf von wieder aufgefrischter Butter als frische Butter.

Ein Zusatz von gewichtsvermehrenden Mineralbestandteilen oder von Mehl, geriebenen Kartoffeln, Quark und dergl. dürfte im allgemeinen nur selten vorkommen; dasselbe gilt von der Verwendung giftiger Farben zum Färben der Butter.

Für das Butterschmalz kommt als Verfälschung fast ausschließlich der Zusatz von fremden Fetten in Betracht.

Probenahme.[1])

Für die Untersuchung und richtige Beurteilung der Butter ist zunächst die richtige Probenahme von großem Belang. Hierfür ist zu beachten:

1. Die Entnahme der Proben hat an verschiedenen Stellen des Buttervorrates zu erfolgen, und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Zweckmäßig bedient man sich dabei eines Stechbohrers aus Stahl (etwa 56 cm lang), wie solche z. B. in Hamburg gebräuchlich sind. Die Menge der Probe soll nicht unter 250 g betragen.

2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z. B. Dauerbutter, Tafelbutter usw.) zu versehen.

3. Aufzubewahren bezw. zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefäßen von Porzellan, glasiertem Ton, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkel gefärbtem Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht zu verschließen sind. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurteilung eines Fettes auf Grund des Säuregrades ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung sowie Unreinlichkeit zu vermeiden.

Die chemische Untersuchung kann sich ertrecken auf:

1. die Bestimmung der allgemeinen Bestandteile (Wasser, Fett, Kasein, Milchzucker, Salze usw.) der Butter.
2. den Nachweis von Frischhaltungsmitteln,
3. „ „ der Verdorbenheit,
4. „ „ wieder aufgefrischter Butter,
5. „ „ fremder Fette im Butterfett,
6. „ „ fremder Farbstoffe.

Bei den unter 1—4 aufgeführten Untersuchungen verwendet man die natürliche nicht ausgelassene Butter, bei den beiden letzten dagegen das ausgelassene, klar filtrierte Butterfett.[2])

---

[1]) Im wesentlichen nach der amtlichen „Anweisung“ von 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897.

[2]) Wo, wie in Süddeutschland, das bereits ausgelassene Fett (Butterschmalz) als Speisefett Verwendung findet, muß natürlich die Prüfung auf Verdorbenheit in diesem vorgenommen werden; ebenso bestimmt man auch den Säuregrad in der Regel nur im ausgelassenen Butterfette.

Die Gesamtprobe ist, wenn nötig unter vorsichtigem gelindem Erwärmen, vor dem Beginn der Untersuchung zu einer gleichmäßigen Masse zu durchmischen.

A. Untersuchung der natürlichen — nicht ausgelassenen — Butter.

Zu diesen Untersuchungen verwendet man die, wie vorstehend angegeben, zu einer gleichmäßigen Masse verarbeitete — nicht ausgelassene — Butter.

1. Bestimmung des Wassers. 5 g der gleichmäßig durchmischten Butter werden in einer mit grob gepulvertem, ausgeglühtem Bimsstein beschickten, tarierten, flachen Nickel- oder Platinschale abgewogen. Die Schale wird in einen Soxhletschen Trockenschrank mit Glyzerinfüllung oder einen Vakuumtrockenapparat gestellt. Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschrank erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtskontrollen erfolgen nach je weiteren 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.

2. Bestimmung des „wasserfreien Nichtfettes". (Kasein, Milchzucker und Mineralbestandteile.) 5 bis 10 g Butter werden in einem flachen Wägeglase unter häufigem Umschütteln im Trockenschranke bei 100° vom größten Teile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtriert und mit Äther hinreichend nachgewaschen.

Das getrocknete Filter wird in dem benutzten Wägeglase gewogen und ergibt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Kasein + Milchzucker + Mineralbestandteile + etwa vorhandenes sonstiges Nichtfett).

Zur Bestimmung der Mineralbestandteile wird das Filter samt Inhalt und der etwa im Wägegläschen verbliebene Rückstand in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringem Aschengehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Alsdann gibt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat zur Trockne, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandteilen von der Gesamtmenge des „wasserfreien Nichtfettes" ab, so erhält man die Menge des „organischen Nichtfettes", das im wesentlichen aus Kasein und Milchzucker besteht.

„Die Bestimmung des Chlors erfolgt entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch in dem wässerigen Auszuge der Asche, bezw. bei hohem Kochsalzgehalte der Asche in einem abgemessenen Teile des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Aschenauszugs nach folgenden Verfahren:

a) Gewichtsanalytisch. Der wässerige Auszug der Asche oder ein abgemessener Teil desselben wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag vom Chlorsilber wird auf einem Filter von bekanntem geringem Aschengehalte gesammelt und bei 100° getrocknet. Dann wird das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und Salzsäure, verjagt die Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, steigert dann die Hitze bis zum

Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten. Jedem Gramm Chlorsilber entsprechen 0,247 g Chlor oder 0,408 g Chlornatrium.

b) Maßanalytisch. Man versetzt den wässerigen Aschenauszug bezw. einen abgemessenen Teil desselben mit 1—2 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von neutralem, gelbem Kaliumchromat und titriert ihn unter fortwährendem sanften Umschwenken oder Umrühren mit $^{1}/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung; der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung auftritt. Jedem Kubikzentimeter $^{1}/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung entsprechen 0,003545 g Chlor oder 0,00585 g Chlornatrium."

Zur Bestimmung des Kaseins wird aus etwa 5—10 g Butter durch Behandlung mit Alkohol und Äther und darauffolgendes Filtrieren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Im Filter nebst Inhalt bestimmt man nach Kjeldahl den Stickstoff und berechnet aus diesem durch Multiplikation mit 6,37 den Kaseingehalt der Butter. Zieht man von dem gefundenen Gehalte an „wasserfreiem Nichtfett" die getrennt bestimmten Mengen Kasein + Mineralbestandteile ab, so bleibt in der Regel ein kleiner Rest, zu dessen Bestandteilen die geringen in der Butter vorhandenen Mengen Milchzucker gehören.

8. Bestimmung des Fettes. Der Fettgehalt der Butter kann bestimmt werden:

1. Indirekt, indem man den Gehalt an Wasser + „wasserfreiem Nichtfett" von 100 abzieht.

2. Direckt nach einem der ersten 3 folgenden Verfahren:

a) Durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der bei der Bestimmung des „wasserfreien Nichtfettes" (Kasein + Milchzucker + Salze) erhaltenen, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Fettlösung.

b) 5 g Butter werden in einer Porzellanschale geschmolzen und mit 20 g Gips gemischt, dann 6 Stunden lang bei etwa 100° getrocknet und das nach dem Erkalten erhaltene trockne Pulver mit absolutem Äther im Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung ausgezogen.

c) Nach Röse-Gottlieb. A. Hesse[1]) hat die Anwendung dieses Verfahrens (vergl. S. 453) für die Bestimmung des Fettes in der Butter vorgeschlagen. Er verfährt folgendermaßen: 1,5—2,0 g der gut durchgemischten Butter werden in einer ungefähr 3 cm langen halbzylindrischen, durch Aufspalten einer dünnwandigen Glasröhre erhaltenen Wägeform abgewogen und in den Gottliebschen Schüttelzylinder geschoben. Durch Zufügen von 8 ccm heißem Wasser — so daß man also ungefähr 10 ccm Flüssigkeit erhält — bringt man die Butter, nötigenfalls durch Einstellen des Zylinders in warmes Wasser, zum Schmelzen, mischt mit 1 ccm Ammoniak und darauf mit 10 ccm Alkohol gut durch, bis sich die Eiweißstoffe aufgelöst haben, und schüttelt dann, wenn sich die Mischung abgekühlt hat, mit 25 ccm Äther und darauf mit 25 ccm Petroläther durch. Sobald die Fettlösung klar geworden ist, hebert man sie in ein Kölbchen ab, fügt nochmals 50 ccm Äther hinzu, hebert wieder, ohne durchgeschüttelt zu haben, ab, schüttelt darauf mit 50 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Petroläther durch und fügt diese Lösung nach vollständigem Absetzen und Klarwerden zu den ersten beiden Abheberungen im Fettkölbchen; darauf verdunstet man den Äther, trocknet und wägt das zurückbleibende Fett.

d) N. Gerber hat auch ein acidbutyrometrisches Verfahren zur Bestimmung des Fett- und Wassergehaltes der Butter ausgearbeitet. Nach H. Lührig und F. Wiedmann[2])

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 673.

[2]) Bericht des chem. Untersuchungsamtes Chemnitz 1903; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1904, 8, 247.

können diese Verfahren wohl zur Vorprobe dienen, dagegen sind sie als genaue Verfahren nicht anzusehen. Es sei daher hier nur darauf verwiesen.

4. Nachweis von Getreidemehl, Kartoffelbrei usw. Vereinzelt hat man Butter mit Mehl, Kartoffelbrei oder zerriebenem Käsequark verfälscht.

Diese Zusätze ergeben sich leicht durch Auflösen der Butter in Alkohol-Äther, wobei sie ungelöst zurückbleiben und durch Sammeln auf einem gewogenen und getrockneten Filter der Menge nach bestimmt werden können. Man überzeugt sich ferner durch eine mikroskopische Untersuchung von der Art des Rückstandes und ermittelt den Stärkegehalt, bezw. den des Stickstoffs (bei Käsequarkzusatz) in üblicher Weise quantitativ.

5. Nachweis und Bestimmung von Frischhaltungsmitteln. In diesem Abschnitte sind die Verfahren zur Bestimmung der Frischhaltungsmittel meist nach der „Anweisung“ vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 und der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902 zum „Fleischbeschau-Gesetz“ vom 3. Juni 1900 aufgenommen worden, obgleich manche dieser Frischhaltungsmittel bei Butter noch nicht beobachtet sind und auch wohl nicht verwendet werden können.

a) Nachweis der Borsäure und ihrer Salze. „10 g Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen Streifen gelbes Kurkumapapier und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100°. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte Stelle des Kurkumapapieres eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in Blau übergeht.“ („Anweisung“ vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897.)

Nach der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902 zum „Fleischbeschau-Gesetz“ vom 3. Juni 1900 nimmt man auf 10 g Fett 20 ccm alkoholische Kalilauge (13 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol von 70 Volumprozent). Auch kann nach diesen Ausführungsbestimmungen bei der Untersuchung von Margarine das beim Schmelzen des Fettes sich absetzende Wasser direkt auf Borsäure geprüft werden. Dasselbe Verfahren dürfte sich auch bei der Untersuchung von Butter auf Borsäure empfehlen.

Ferner wird nach diesen Ausführungsbestimmungen der von der Prüfung mit Kurkuma übrig bleibende Teil der salzsauren Lösung alkalisch gemacht, eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure schwach angesäuert, die Flüssigkeit in eine Woulffsche Flasche gebracht, mit Methylalkohol versetzt, Wasserstoff durchgeleitet und letzterer angezündet; bei Gegenwart von Borsäure brennt er mit grüngesäumter Flamme.

Zur quantitativen Bestimmung der Borsäure verascht man 10—20 g Butter in der oben angegebenen Weise und verfährt im übrigen nach dem S. 480 beschriebenen Verfahren von Jörgensen. Ferner sei hier auch auf das von A. Beythien[1]) angegebene einfache Verfahren zur annähernden Bestimmung der Borsäure in Margarine verwiesen.

b) Nachweis der Salizylsäure und ihrer Salze. „Man mischt in einem Probierröhrchen 4 ccm Alkokol von 20 Volumprozent mit 2—3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, fügt 2 ccm Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeit, indem man das mit dem Daumen verschlossene Probierröhrchen 40—50-mal umschüttelt. Bei Gegenwart von Salizylsäure färbt sich die untere Schicht violett.“ („Anweisung“ vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897.)

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 764.

Da ein beträchtlicher Teil der Salizylsäure in dem Wasser der Butter gelöst sein wird und wohl auch sein muß, wenn sie wirklich frischhaltend wirken soll, so dürfte es sich empfehlen, zu der Prüfung auf Salizylsäure nicht das Butterfett, sondern die Butter selbst zu verwenden, diese in dem Probierröhrchen bis zum eben beginnenden Schmelzen zu erwärmen und darauf die alkoholische Eisenchloridlösung hinzuzugeben.

c) **Nachweis von Formaldehyd und Hexamethylentetramin.** An Stelle des in der amtlichen „Anweisung" vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 angegebenen Verfahren empfiehlt sich für den Nachweis des Formaldehyds die Anwendung der Vorschrift der Anlage d zu den Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902 zum Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900, welche in sinngemäßer Abänderung für Butter wie folgt auszuführen ist:

„50 g Fett werden in einem Kolben von etwa 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem das Fett geschmolzen ist, destilliert man unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab.[1])

10 ccm des Destillats werden mit 1 ccm einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung vermischt. Die Anwesenheit von Formaldehyd bewirkt Rotfärbung. Tritt letztere nicht ein, so bedarf es einer weiteren Prüfung nicht. Im anderen Falle wird der Rest des Destillats mit Ammoniakflüssigkeit im Überschusse versetzt und eingedampft. Bei Gegenwart von Formaldehyd hinterbleiben charakteristische Kristalle von Hexamethylentetramin. Diese werden in ein paar Tropfen Wasser gelöst, von der Lösung je ein Tropfen auf einen Objektträger gebracht und mit den beiden folgenden Reagentien geprüft:

1. Mit Quecksilberchlorid im Überschusse. Es entsteht hierbei sofort ein regulärer kristallinischer Niederschlag; bald sieht man drei- und mehrstrahlige Sterne, später Oktaeder. Letztere entstehen in großer Menge bei einer Konzentration[2]) von 1 : 10000, aber auch noch sehr deutlich bei 1 : 100000.
2. Mit Kaliumquecksilberjodid und ein wenig verdünnter Salzsäure. Es bilden sich hexagonale, sechsseitige, hellgelbgefärbte Sterne; bei einer Konzentration[2]) von 1 : 10000 noch sehr deutlich.

Die Gegenwart von Formaldehyd darf als erwiesen nur betrachtet werden, wenn der erhaltene kristallinische Rückstand die beiden vorstehend beschriebenen Reaktionen zeigt."

Durch dieses Verfahren wird, sofern man bei der Destillation mit Phosphorsäure angesäuert hat, nicht nachgewiesen, ob Formaldehyd als solcher oder etwa das als Frischhaltungsmittel unter dem Namen „Carin" neuerdings in den Handel kommende Hexamethylentetramin-Präparat[3]) zugesetzt ist, welches letztere unter der Einwirkung von Säuren sehr leicht in Ammoniak und Formaldehyd zerfällt.

d) **Nachweis von Alkali- und Erdalkali-Hydroxyden und -Karbonaten.** Die Bestimmung wird nach der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902

---

[1]) Bei Gegenwart von Hexamethylentetramin dürfte sich die Anwendung von 25%-iger Phosphorsäurelösung bei der Destillation empfehlen.

[2]) Diese Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Nachweis von Formaldehyd in Fleisch bei Anwendung von 30 g Substanz und 40 ccm Destillat; sie dürften aber auch hier bei Butter nicht ohne Interesse sein und einen Anhaltspunkt über die etwa vorhandenen Mengen geben.

[3]) Vergl. die preußische Allgemeine Ministerialverfügung betr. die Verwendung von Hexamethylentetramin als Fleischkonservierungsmittel. — Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1905, **29**, 93; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 251.

zum „Fleischbeschau-Gesetz“ vom 3. Juni 1900 ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß bei Butter und Margarine nicht das geschmolzene Fett, sondern die natürliche Butter bezw. Margarine verwendet wird. Die Vorschrift lautet:

a) „30 g geschmolzenes Fett werden mit der gleichen Menge Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt vermischt. In das Gemisch wird $^1/_2$ Stunde lang strömender Wasserdampf eingeleitet. Nach dem Erkalten wird der wässerige Auszug filtriert.

b) Das zurückbleibende Fett wird darauf nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure in gleicher Weise, wie unter a angegeben, behandelt.

Alsdann ist das klare Filtrat von a auf 25 ccm einzudampfen und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure anzusäuern. Bei Gegenwart von Alkaliseife scheidet sich Fettsäure aus, die mit Äther auszuziehen und nach dem Verdunsten desselben als solche zu kennzeichnen ist. Entsteht jedoch beim Ansäuern eine in Äther schwer lösliche oder gelblichweiße Abscheidung, so ist diese gegebenenfalls nach der folgenden Ziffer 4[1]) unter b auf Schwefel weiter zu prüfen.

Das klare Filtrat von b wird durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Ammoniumkarbonatlösung auf alkalische Erden geprüft.“

e) Nachweis von schwefliger Säure und deren Salzen und von unterschwefligsauren Salzen. Die Bestimmung wird nach der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902 zum „Fleischbeschau-Gesetz“ vom 3. Juni 1900 ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß bei Butter und Margarine nicht das geschmolzene Fett, sondern die natürliche Butter bezw. Margarine verwendet wird. Die Vorschrift lautet:

a) „Zur Bestimmung der schwefligen Säure und der schwefligsauren Salze werden 50 g geschmolzenes Fett in einem Destillierkolben von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser vermischt. Der Kolben wird darauf mit einem dreimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen drei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Von diesen reichen zwei Röhren bis auf den Boden des Kolbens, die dritte nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebigschen Kühler; an diesen schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligotsche Röhre).

Man leitet durch die eine der bis auf den Boden des Kolbens führenden Glasröhren Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Kaliumjodid in Wasser zu 1 l), lüftet den Stopfen des Destillationskolbens und läßt, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen, 10 ccm einer wässerigen 25%-igen Lösung von Phosphorsäure hinzufließen. Alsdann leitet man durch die dritte Glasröhre Wasserdampf ein und destilliert unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure 50 ccm[2]) über.“

Darauf verfährt man weiter wie folgt:

„Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muß, in ein Becherglas, spült die Peligotsche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure zu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung (1 Teil kristallisiertes Baryumchlorid in 10 Teilen destilliertem Wasser gelöst). Im vorliegenden Falle ist eine Wägung des so erhaltenen Baryumsulfats nicht unbedingt

---

[1]) Hier nach der folgenden Ziffer e.

[2]) Beabsichtigt man eine quantitative Bestimmung der vorhandenen schwefligen Säure, so dürfte es sich empfehlen, größere Mengen abzudestillieren.

erforderlich. Liegt jedoch ein besonderer Anlaß vor, den Niederschlag zur Wägung zu bringen, so läßt man ihn absitzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Baryumchloridlösung zu der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf, läßt dasselbe 6 Stunden in der Wärme stehen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heißem Wasser aus, indem man jedesmal absitzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt, bringt zuletzt den Niederschlag auf das Filter und wäscht so lange mit heißem Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr erzeugt. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht und geglüht; hierauf befeuchtet man den Tiegelinhalt mit wenig Schwefelsäure, raucht letztere ab, glüht schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Lieferte die Prüfung ein positives Ergebnis, so ist als erwiesen anzusehen, daß entweder schweflige Säure, schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze angewendet sind. Liegt ein Anlaß vor, festzustellen, ob die schweflige Säure unterschwefligsauren Salzen entstammt, so ist in folgender Weise zu verfahren:

b) 50 g geschmolzenes Fett werden mit der gleichen Menge Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt vermischt. In das Gemisch wird eine halbe Stunde lang strömender Wasserdampf eingeleitet, der wässerige Auszug nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Entsteht hierbei eine in Äther schwer lösliche Abscheidung, so wird diese auf Schwefel untersucht."

Zu dem Zwecke wird der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag folgendermaßen weiter behandelt:

„Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser weder schweflige Säure noch Schwefelsäure nachweisbar sind. Alsdann löst man den Niederschlag in 25 ccm 5 %-iger Natronlauge, fügt 50 ccm gesättigtes Bromwasser hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Nunmehr wird mit Salzsäure angesäuert und filtriert. Das vollkommen klare Filtrat gibt bei Gegenwart von unterschwefligsauren Salzen im Fleische auf Zusatz von Baryumchloridlösung s o f o r t eine Fällung von Baryumsulfat."

f) Nachweis der Fluorwasserstoffsäure und ihrer Salze. Die Bestimmung wird nach der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902 zum „Fleischbeschau-Gesetz" vom 3. Juni 1900 ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß bei Butter und Margarine nicht das geschmolzene Fett, sondern die natürliche Butter bezw. Margarine verwendet wird. Die Vorschrift lautet:

„30 g geschmolzenes Fett werden mit der gleichen Menge Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt vermischt. In das Gemisch wird eine halbe Stunde lang strömender Wasserdampf eingeleitet, der wässerige Auszug nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat ohne Rücksicht auf eine etwa vorhandene Trübung mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach dem Absetzen und Abfiltrieren wird der Rückstand getrocknet, zerrieben, in einen Platintiegel gegeben und darauf mit etwa 3 Tropfen Wasser und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Sofort nach dem Zusatze der Schwefelsäure wird der behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellte Platintiegel mit einem großen Uhrglase bedeckt, das auf der Unterseite in bekannter Weise mit Wachs überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhüten, wird in das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt.

Der Nachweis von Fluorwasserstoff ist als erbracht anzusehen, sobald das Glas sich an den beschriebenen Stellen angeätzt zeigt."

Ebenso wie beim Nachweise der Borsäure dürfte sich auch hier zur Prüfung auf Fluorwasserstoffsäure die Verwendung des sich beim Schmelzen der Butter bezw. Margarine absetzenden Wassers empfehlen.

Über ein Verfahren zum Nachweise von Fluorwasserstoffsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure berichten O. und Ch. W. Hehner,[1]) auf das hier nur verwiesen werden kann.

g) Nachweis von chlorsauren Salzen. Zum Nachweise etwa vorhandener chlorsaurer Salze in Butter und Margarine würde man das beim Schmelzen sich absetzende Wasser nach dem in Anlage d der Ausführungsbestimmungen D vom 30. Mai 1902 zum „Fleischbeschau-Gesetz" vom 3. Juni 1900 für den Nachweis von chlorsauren Salzen in Fleisch angegebene Verfahren verwenden und dabei in folgender Weise verfahren können:

Das filtrierte Abschmelzwasser wird mit Silbernitrat versetzt. „50 ccm der von dem durch Silbernitrat entstandenen Niederschlag abfiltrierten klaren Flüssigkeit werden mit 2 ccm einer 10 %-igen Lösung von schwefligsaurem Natrium und 2 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und hierauf bis zum Kochen erhitzt. Ein hierbei entstehender Niederschlag, der sich auf erneuten Zusatz von kochendem Wasser nicht löst und aus Chlorsilber besteht, zeigt die Gegenwart chlorsaurer Salze an."

6. Untersuchung der Butter auf Verdorbenheit (Ranzigkeit). Über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter liegt eine neuere eingehende Arbeit von Orla Jensen[2]) vor, in welcher er zu dem Ergebnisse kommt, daß das Ranzigwerden der Butter durch die gemeinsame Wirkung aerober Bakterien und Schimmelpilze verursacht wird, und zwar findet die Spaltung des Fettes und die Bildung flüchtiger Säuren anfangs durch die Bakterien Bacillus fluorescens liquefaciens und Bacillus prodigiosus, später durch die beiden Schimmelpilze Oidium lactis und Cladosporium butyri statt. Beim Ranzigwerden erfahren die nichtflüchtigen Fettsäuren eine starke Zunahme und gleichzeitig bilden sich auch Buttersäureester und unter Umständen aldehydartige Verbindungen.

Beim sog. Talgigwerden, welches durch die Einwirkung des Lichtes verursacht wird, nimmt das Butterfett eine weiße Farbe an, die Jodzahl erfährt eine starke Abnahme und es bilden sich nur geringe Mengen hauptsächlich flüchtiger freier Fettsäuren; Buttersäureester bilden sich dabei nicht.

Das sog. Butterschmalz ist nicht in dem Maße dem Verderben ausgesetzt, wie dies bei der Butter infolge ihres Gehaltes an sonstigen Milchbestandteilen der Fall ist.

Der Gehalt an freien Fettsäuren (Säuregrad), welcher zwar im allgemeinen mit der Ranzigkeit zunimmt, kann trotzdem nicht als ein Beweis für die Ranzigkeit angesehen werden, da es einerseits Butter mit hohem Gehalt an freien Säuren gibt, die trotzdem nicht ranzig ist, und andererseits auch Ranzigkeit ohne abnorm hohen Gehalt an freien Fettsäuren beobachtet wird.

Als das brauchbarste Verfahren zum Nachweise der Verdorbenheit von Butter ist z. Zt. noch die Geschmacks- und Geruchsprobe an-

---

[1]) Analyst 1902, 27, 173; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 379.

[2]) Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1902, 8, 11 ff.; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 376.

zusehen. Doch ist hierbei besondere Vorsicht zu empfehlen, da der Geschmack gerade hinsichtlich der Beurteilung der Butter sehr verschieden ist. Auch ist zu berücksichtigen, daß eine Butter, welche zum direkten Genuß nicht mehr brauchbar ist, trotzdem noch zu Kochzwecken Verwendung finden kann. In zweifelhaften Fällen dürfte es sich empfehlen, die Geschmacksprobe auch durch einen erfahrenen Butterhändler ausführen zu lassen.

Im übrigen ist noch folgendes zu erwähnen:

a) Schimmelige Butter wird durch die mikroskopische Untersuchung erkannt. Am besten eignet sich hierzu der nach dem Schmelzen und Filtrieren bleibende Rückstand. Zu beachten ist, ob das Schimmelwachstum bloß an der Oberfläche vorkommt, oder ob schon das Innere der Butter davon ergriffen ist. — Rote Butter, wie solche wiederholt beobachtet wurde, wäre auf die Gegenwart von Rosahefe zu prüfen. — Auch grüne, Algen enthaltende Butter wurde schon beobachtet. Im übrigen sei bezüglich der bakteriologischen Untersuchung und namentlich auch hinsichtlich der Erkennung der Ursachen von sog. Butterfehlern auf die einschlägige bakteriologische Literatur und insbesondere auch auf die obige Arbeit von O. Jensen verwiesen.

b) Für die bakteriologisch-hygienische Prüfung der Butter (Nachweis von Krankheitskeimen und Butterfehlern, soweit sie Bakterien ihre Entstehung verdanken) sind die in den bakteriologischen Lehrbüchern angegebenen Verfahren maßgebend. Auch muß diese Prüfung durch einen Bakteriologen von Fach ausgeführt werden.

c) Die Bestimmung des Säuregrades. Für gewöhnlich begnügt man sich damit, den Säuregrad des ausgeschmolzenen Butterfettes zu bestimmen. Hierbei ist zu beachten, daß die Butter nur wenig über ihren Schmelzpunkt und nicht zu lange erwärmt werden darf. Mit dem filtrierten Fett verfährt man nach S. 526.

Da unter Umständen ein Teil der freien Säuren im Wasser der Butter gelöst sein kann, so ist es mitunter wünschenswert, den Gehalt der natürlichen Butter an Säuren zu bestimmen. Man versetzt zu dem Zweck etwa 5 g der gut durchgemischten Butter mit 25 ccm Alkohol, fügt 25 ccm Äther hinzu und titriert die Emulsion unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator.

Der Gehalt an Säuren pflegt in Säuregraden (vergl. S. 526) ausgedrückt zu werden.

7. Erkennung von wiederaufgefrischter Butter. Die wiederaufgefrischte (Renovated- oder Prozeß-) Butter unterscheidet sich von frischer Butter dadurch, daß das in ihr enthaltene Fett in mehr oder weniger kristallinischem Zustande vorhanden und das Wasser sehr innig mit dem Fett verbunden ist. Infolgedessen zeigt die wiederaufgefrischte Butter beim Schmelzen und Erhitzen nicht die Eigenschaften der frischen Butter, sondern — natürlich von der Zusammensetzung des Fettes selbst abgesehen — die der Margarine. Bei der sog. Schmelzprobe bleibt sie trübe. Nach Ch. A. Crampton,[1]) der über diese in Amerika schon weitverbreitete Renovated- oder Prozeßbutter eingehender berichtet, können zur Erkennung dieser Butter dienen: a) das Verhalten des Fettes gegen polarisiertes Licht nach Brown-Taylor-Richards, b) das Verhalten der Butter beim Er-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1903, **25**, 358; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 43. — Bezüglich der Waterhouse-Probe vergl. auch die Arbeit von G. F. Patrick in Procedings 20. Annual Convent. of the Agric. Chemists 1903, Washington 1904; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 174.

hitzen im offenen Gefäß und c) das Verhalten der Butter beim Behandeln mit Milch (Waterhouse-Probe). Letztere Probe hält Crampton für die zuverlässigste.

Da die wiederaufgefrischte Butter zurzeit in Europa noch keine große Rolle spielt, sei auch auf die Untersuchungsverfahren zu ihrer Erkennung hier nur verwiesen.

B. Untersuchung des Butterfettes.

„Zur Gewinnung des Butterfettes wird die Butter bei 50—60° geschmolzen und das flüssige Fett nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter filtriert." Das Ausschmelzen und Filtrieren ist möglichst zu beschleunigen und jede übermäßig hohe und lange Erhitzung zu vermeiden.

Das so gewonnene Butterfett dient zur Untersuchung auf fremde Fette sowie auf fremde Farbstoffe. Vor der Entnahme der Proben zu den verschiedenen Bestimmungen ist das Butterfett jedesmal wieder bei möglichst niedriger Temperatur zu schmelzen und gut durchzumischen.

1. Untersuchung des Butterfettes auf fremde Fette.[1])

Zur Untersuchung des Butterfettes auf fremde Fette ist eine große Zahl von Untersuchungsverfahren vorgeschlagen worden. Trotzdem wird es bis jetzt nicht immer möglich sein, gewisse Verfälschungen, wenn sie geschickt ausgeführt sind und sich in mäßigen Grenzen halten, mit voller Bestimmtheit nachzuweisen.

a) Da das Butterfett sich von allen anderen Speisefetten und Ölen durch seinen hohen Gehalt an flüchtigen niederen Fettsäuren, insbesondere Buttersäure, unterscheidet, so sind die Verfahren, welche diesen Gehalt am besten zum Ausdruck bringen, als zur Erkennung jeglicher Fremdfette im Butterfette, bezw. zur Begründung eines Verdachts auf solche am allgemeinsten geeignet anzusehen; es sind dies:

α) Die Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl, vergl. S. 527.

β) Die Bestimmung der Verseifungszahl, vergl. S. 526.

Diese beiden Verfahren ergänzen sich und sind daher stets nebeneinander auszuführen. Ihre Brauchbarkeit erleidet aber dadurch eine Einbuße, daß die nach ihnen für reines Kuhbutterfett gefundenen Werte in ziemlich weiten Grenzen schwanken können (Vergl. unter „Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter" S. 566.)

b) Zum Nachweise von Pflanzenfetten und Ölen aller Art dient die Phytosterinacetat-Probe nach A. Bömer, vergl. S. 538.

Da zur Herstellung von Margarine in Deutschland ein Zusatz von Sesamöl zum Margarinefett gesetzlich vorgeschrieben ist (vergl. unter c) und außerdem auch sonst durchweg Pflanzenfette und -öle dazu verwendet werden, so kann die Phytosterinacetat-Probe auch zur Erkennung der meisten Margarinesorten in Butter dienen.

c) Prüfung auf Sesamöl. Da durch die Ausführungsbestimmungen des Bundesrates vom 4. Juli 1897 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 zur Erleichterung der Erkennung von Margarine in Butter vorgeschrieben ist, daß bei der Herstellung von Margarine den dazu verwendeten

[1]) Für die polizeiliche Prüfung auf Grund des § 8 des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter vom 15. Juni 1897 ist vom Reichskanzler unter dem 27. August 1897 eine Verordnung zur Ausführung der refraktometrischen Untersuchung für Polizeibeamte erlassen, auf die hier nur verwiesen sei, zumal sie sich teilweise mit der amtlichen „Anweisung" vom 1. April 1898 deckt.

Fetten beim Vermischen vor der weiteren Fabrikation so viel Sesamöl von bestimmten Eigenschaften (vergl. unten S. 571) zugesetzt werden muß, daß in 100 Gewichtsteilen der angewendeten Fette und Öle mindestens 10 Gewichtsteile Sesamöl enthalten sind, so kann die Prüfung auf Sesamöl auch zur Erkennung von vorschriftsmäßig hergestellter deutscher Margarine im Butterfett dienen; dieselbe wird nach der amtlichen Anweisung vom 1. April 1898 zum oben genannten Gesetz in folgender Weise ausgeführt:

α) „Wenn keine Farbstoffe vorhanden sind, die sich mit Salzsäure rot färben,[1]) so werden 5 ccm geschmolzenes Butterfett mit 0,1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung (1 Raumteil farbloses Furfurol in 100 Raumteilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 mindestens $^1/_2$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rotfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen.

β) Wenn Farbstoffe vorhanden sind, die durch Salzsäure rot gefärbt werden, so schüttelt man 10 ccm geschmolzenes Butterfett in einem kleinen zylindrischen Scheidetrichter mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 etwa $^1/_2$ Minute lang. Die unten sich ansammelnde rotgefärbte Salzsäureschicht läßt man abfließen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen geschmolzenen Fette nochmals 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 und schüttelt wiederum $^1/_2$ Minute lang. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch rot gefärbt, so läßt man sie abfließen und wiederholt die Behandlung des geschmolzenen Fettes mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125, bis letztere nicht mehr rot gefärbt wird. Man läßt alsdann die Salzsäure abfließen und prüft 5 ccm des so behandelten geschmolzenen Butterfettes nach dem unter α beschriebenen Verfahren auf Sesamöl. Zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande notwendig ist."

Über die Soltsiensche Zinnchlorür-Reaktion auf Sesamöl vergl. unten S. 586.

d) Zum Nachweise von Baumwollsamenöl dient die Halphensche Reaktion, vergl. unten S. 587.

e) Nachweis von Kokosfett. Nachdem die Verfälschung der Butter mit Kokosfett in den letzten Jahren einen größeren Umfang angenommen hat, sind eine Reihe von Verfahren zum Nachweise dieses Fettes im Butterfett veröffentlicht worden. Diese Verfahren beruhen durchweg auf der Tatsache, daß das Kokosfett eine weit geringere Menge flüchtiger und in Wasser löslicher Fettsäuren (Buttersäure), dagegen eine größere Menge flüchtiger und in Wasser unlöslicher Fettsäuren (Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure) enthält, als das Butterfett.

Wir beschränken uns darauf, hier das Verfahren von E. Polenske[2]) zu beschreiben, und verweisen hinsichtlich der zahlreichen übrigen Verfahren, von denen das von A. Müntz und H. Coudon[3]) beschriebene dem Polenskeschen

[1]) Zum Nachweise dieser Farbstoffe werden 2—3 g Butterfett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot.

[2]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 1904, **20**, 545; auch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 273.

[3]) Revue General du Lait 1904, **3**, 352; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 41.

Verfahren sehr ähnlich und nur in dem Ausdrucke der Untersuchungsergebnisse wesentlich abweichend ist, auf die umfangreiche Literatur.[1])

Nachweis und Bestimmung von Kokosfett in Butter mittels der Polenskeschen „Neuen Butterzahl".

Die Ausführung des Verfahrens unterscheidet sich in keiner Weise von der Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl; es ist nur eine weitere Ausnutzung derselben. Um übereinstimmende Zahlen zu erhalten, ist es jedoch geboten, nicht allein die Vorschrift zur Ausführung des Verfahrens genau zu befolgen, sondern auch ganz besonders darauf zu achten, daß sich die Größen- und Formverhältnisse des Destillationsapparates so genau als möglich denen der nebenstehenden Abbildung (Fig. 266) anpassen.[2])

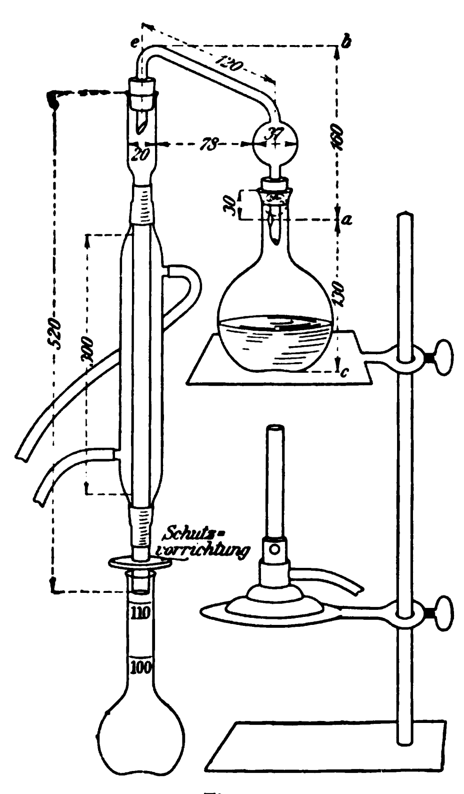


Fig. 266.
Destillationsapparat nach Polenske.

5 g Butterfett werden in üblicher Weise nach Leffmann-Beam (vergl. S. 527) in einem 300 ccm-Kolben von Jenaer Glas verseift. Die wässerige Seifenlösung muß farblos oder nur schwach gelblich[3]) gefärbt sein; sie wird auf etwa 50° erwärmt, alsdann mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf 1 l) und darauf mit einer Messerspitze voll groben Bimssteinpulvers[4]) versetzt und nach sofortigem Verschluß des Kolbens der Destillation unterworfen. Es ist zweckmäßig, die Flamme schon vorher so zu regeln, daß die 110 ccm Destillat in 19—21 Minuten übergehen. Die Kühlung ist während der Destillation so einzurichten, daß das Destillat keineswegs warm, aber auch nicht zu kalt, sondern mit der unter gewöhnlichen Verhältnissen sich ergebenden Temperatur von etwa 20—23° abtropft. Sobald 110 ccm Destillat übergegangen sind, wird zunächst die Flamme entfernt und darauf die Vorlage sofort durch einen Meßzylinder von 25 ccm Inhalt ersetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 752; 1902, **5**, 221, 222; 1904, **7**, 193.

[2]) Nach A. Hesse (Milchwirtsch. Centralbl. 1905, **1**, 13) sind die Größe des Destillationskolbens, die Destillationsdauer und die Größe des zugesetzten Bimssteins von der größten, die übrigen Verhältnisse dagegen von geringer Bedeutung für das Ergebnis.

[3]) Stark ranzige oder talgige Fette, bei denen die Seifenlösung braun gefärbt ist, sind von der Prüfung auszuschließen.

[4]) Durch die Verwendung von grobem Bimssteinpulver wird ein gleichmäßigeres Sieden erreicht als durch die sonst gebräuchlichen Bimssteinstücke, mit welchen letzteren man nach A. Hesse (Milchwirtsch. Centralbl. 1905, **1**, 13) abweichende Ergebnisse erhält.

Ohne vorher das Destillat zu mischen, setzt man den Kolben 10 Minuten lang so tief in Wasser von 15°, daß sich die 110-Marke etwa 3 cm unter der Oberfläche des Kühlwassers befindet. Nach Verlauf von 5 Minuten bewegt man den Kolbenhals im Wasser mehrmals nur so stark, daß die auf der Oberfläche des Destillates schwimmenden Säuren an die Wandungen des Halses gelangen. Nach 10 Minuten stellt man den Aggregatzustand der auf dem Destillat schwimmenden Säuren fest. Bei reinem Butterfett bestehen diese Säuren aus einer festen oder halbweichen, trüben, formlosen Masse, während sie bei Gegenwart von 10% und mehr Kokosfett in dem Butterfett aus klaren Öltropfen bestehen.[1])

Nunmehr wird das Destillat in dem mit Glasstopfen verschlossenen Kolben durch vier- bis fünfmaliges Umkehren desselben unter Vermeidung starken Schüttelns gemischt und filtriert. Im Filtrat wird die Reichert-Meißlsche Zahl bestimmt. Das zu verwendende Filter von 8 cm Durchmesser muß fest und glatt an den Trichterwandungen anliegen.

Nachdem das Destillat ganz abfiltriert ist, wird das Filter sofort dreimal mit je 15 ccm Wasser, wodurch es jedesmal bis zum Rande gefüllt wird, gewaschen. Dieses Waschwasser wird vorher zum dreimaligen Nachspülen des Kühlrohres, des Meßzylinders und des 110 ccm-Kolbens benutzt. Wenn das letzte Waschwasser, von dem die zuletzt abfiltrierenden 10 ccm durch 1 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Barytlauge neutralisiert werden müssen, abgetropft ist, wird dieselbe Behandlung in gleicher Weise dreimal mit je 15 ccm neutralem, 90%-igem Alkohol wiederholt. Die in dem vereinigten alkoholischen Filtrate gelösten Fettsäuren werden alsdann unter Zusatz von drei Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Barytlauge bis zur deutlich eintretenden Rötung titriert.

Die Zahl der zur Neutralisation verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Barytlauge stellt die der vorher gefundenen Reichert-Meißlschen Zahl entsprechende Polenskesche „Neue Butterzahl" dar.

Nach diesem Verfahren fand Polenske:

	Reichert-Meißlsche Zahl	„Neue Butter-Zahl"
bei 31 verschiedenen Butterproben	23,3—30,1	1,5— 3,0
„ 4 Kokosfettproben	6,8— 7,7	16,8—17,8.

Durch einen Zusatz von Kokosfett wird die Reichert-Meißlsche Zahl der Butter herabgesetzt und die „Neue Butter-Zahl" erhöht. Butterproben mit niedriger Reichert-Meißlscher Zahl haben auch eine niedrigere „Neue Butter-Zahl" und das Ansteigen der Reichert-Meißlschen Zahl und der Neuen Butter-Zahl verläuft in ziemlicher Regelmäßigkeit, so daß bei reinen Butterfetten zu jeder Reichert-Meißlschen Zahl eine nur wenig schwankende „Neue Butter-Zahl" gehört. Diese Beobachtung ist die erste Grundlage, auf die sich dies Verfahren stützt.

Einer Erhöhung der Reichert-Meißlschen Zahl um 1,0 entspricht bis zu der Zahl 27 eine Erhöhung der Polenskeschen Neuen Butter-Zahl um 0,1, während den Erhöhungen der Reichert-Meißlschen Zahl auf 28, 29 und 30 solche der „Neuen Butter-Zahl" um 0,2, 0,3 und 0,5 entsprechen.

Bei den untersuchten 34 Butterproben fand Polenske folgende Beziehungen zwischen Reichert-Meißlscher Zahl und „Neuer Butter-Zahl", denen die von ihm für den qualitativen Nachweis von Kokosfett in der Butter vorgeschlagene oberste Grenze (die um 0,5 höher ist als die gefundenen Werte) beigefügt ist.

[1]) Diese Erscheinung beruht darauf, daß die Kaprylsäure, die im Kokosfett in größerer Menge als in der Butter vorhanden ist, erst bei 12° erstarrt.

Reichert-Meißlsche Zahlen (R.-M.-Z.)	Den R.-M.-Zahlen entsprechende Polenskesche Neue Butter-Zahlen (P.-Z.)	Höchstzulässige Polenskesche Neue Butterzahl (P.-Z.)
20—21	1,3—1,4	1,9
21—22	1,4—1,5	2,0
22—23	1,5—1,6	2,1
23—24	1,6—1,7	2,2
24—25	1.7—1,8	2.3
25—26	1,8—1,9	2,4
26—27	1,9—2,0	2,5
27—28	2,0—2,2	2,7
28—29	2,2—2,5	3,0
29—30	2,5—3,0	3,5

Die quantitative Bestimmung des Kokosfettes beruht auf dem Befunde, daß durch einen Zusatz von 10 % Kokosfett zur Butter die P.-Zahlen derselben um 0,8—1,2, im Mittel um 1,0 erhöht werden. Man hat zunächst die gefundenen R.-M.-Zahlen mit der gleichhohen R.-M.-Zahl der Tabelle zu vergleichen und dann zu ermitteln, ob die gefundene P.-Zahl ebenso hoch oder höher ist, als sie nach der Tabelle in reinen Butterfetten sein soll. Ist sie größer, dann entspricht jede Erhöhung der P.-Zahl um 0,1 einem Zusatz von 1 % Kokosfett. Um aber eine unrichtige Beurteilung der Butter zu verhüten, soll eine Erhöhung der P.-Zahl um weniger als 0,5 noch nicht als das Vorhandensein von Kokosfett beweisend angesehen werden. Ist aber die Differenz, die sich aus beiden P.-Zahlen ergibt, größer als + 0,5, dann ist sie ihrem ganzen Betrage nach gemäß Spalte 2 der Tabelle auf Kokosfett zu berechnen.

Beispiele:

1. Gefunden: R.-M.-Zahl 24,5, P.-Zahl 3,2. Der R.-M.-Zahl 24,5 entspricht nach der Tabelle die P.-Zahl 1,75. Hieraus ergeben sich: $3{,}2 - 1{,}75 = +1{,}45 \times 10 = 14{,}5$ % Kokosfett.
2. Gefunden: R.-M.-Zahl 24,5, P.-Zahl 1,8. Hieraus ergeben sich: $1{,}8 - 1{,}75 = +0{,}05 \times 10 = 0{,}5 = 0$ % Kokosfett.

A. Hesse[1]) und M. Siegfeld[2]) haben eine Anzahl reiner Butterproben nach dem vorstehenden Verfahren untersucht und die Angaben von Polenske im allgemeinen bestätigt gefunden; doch waren bei ihren Untersuchungen die Beziehungen zwischen der R.-M.-Zahl und der P.-Zahl nicht so regelmäßig, wie sie in der obigen Tabelle angegeben sind, und müssen die höchstzulässigen P.-Zahlen vielleicht noch etwas erhöht werden. M. Siegfeld warnt daher, ehe ein größeres Untersuchungsmaterial vorliegt, vor einer Beanstandung allein auf Grund einer zu hohen P.-Zahl, sofern die Verfälschung nicht eine sehr grobe ist.

A. Juckenack und R. Pasternack[3]) bestimmen zum Nachweise von Kokosfett in Butter das Molekulargewicht der flüchtigen löslichen Fettsäuren, für welches sie bei Butterfett (3 Proben) 95,1—98,3 und bei Kokosfett (3 Proben) 132,8—145,1 fanden; M. Siegfeld[2]) fand für Butterfett die Werte 97,2—104,3.

f) Für den Nachweis von fremden tierischen Fetten (Talg, Oleomargarin, Schweinefett) in Butter sind besondere zuverlässige Verfahren bis jetzt nicht bekannt

1) Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 1, 13.
2) Ebenda 1905, 1, 155.
3) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 193.

geworden. Unter Umständen wird der Nachweis durch das Verhalten der Fette unter dem Polarisationsmikroskope ermöglicht, wo geschmolzen gewesene tierische Fette kristallinisch erscheinen. J. Lewkowitsch[1]) hält für den Nachweis tierischer Fremdfette die Bestimmung des spez. Gewichtes für wertvoll.

g) Die Bestimmung der Refraktometer-Zahl (des Brechungsindex) mit dem Zeißschen Butter-Refraktometer ist namentlich wegen ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit vielfach zur Vorprüfung bei der Marktkontrolle empfohlen worden. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß die Refraktometer-Zahl der reinen Butter selbst innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen schwankt; auch lassen sich Fälschungen mit Kokosfett durch diese Zahl nicht nachweisen, insbesondere dann nicht, wenn neben Kokosfett auch Margarine, Schweinefett oder ähnliche Fette zugesetzt sind. Es hat daher die Bestimmung der Refraktometer-Zahl bei den geschickten Verfälschungen der Neuzeit sehr an Bedeutung verloren.

Über die Ausführung der Bestimmung vergl. oben S. 521.

Als obere Grenzen der Refraktometer-Zahlen bei reinem Butterfett sind nach R. Wollny anzusehen:

Temp.	Refr.-Zahl	Temp.	Refr.-Zahl	Temp.	Refr.-Zahl	Temp.	Refr.-Zahl
45°	41,5	40°	44,2	35°	47,0	30°	49,8
44°	42,0	39°	44,8	34°	47,5	29°	50,3
43°	42,6	38°	45,3	33°	48,1	28°	50,8
42°	43,1	37°	45,9	32°	48,6	27°	51,4
41°	43,7	36°	46,4	31°	49,2	26°	51,9
40°	44,2	35°	47,0	30°	49,8	25°	52,5

Diese Grenzzahlen liegen auch dem Spezialthermometer für Butterfett von Wollny zugrunde; über seine Verwendung vergl. oben S. 524.

E. Baier[2]) hat auf Grund eines großen statistischen Materials gezeigt, daß diese Grenzzahlen nicht ganz zutreffend sind, daß sie vielmehr für Winterbutter zu erniedrigen und für Sommerbutter etwas zu erhöhen sind. Er hat daher von der Firma Carl Zeiß in Jena ein Spezialthermometer für Butterfett mit zwei Grenzzahlen herstellen lassen, von denen die niedrigere für Winterbutter, die höhere dagegen für Sommerbutter gilt. Die diesen Grenzzahlen zugrunde liegenden oberen Grenzen sind folgende:

Obere Grenze für	bei 25°	bei 35°	bei 40°
Winterbutter (November bis Mai) . . .	51,2	45,7	43,0
Sommerbutter (Juni bis Oktober)	53,2	47,7	45,0

Bei der Vorprobe des Butterfettes mittels des Refraktometers pflegt man alle jene Butterproben, welche bei Anwendung der Spezialthermometer eine positive (+) Differenz ergeben, als verdächtig für die exakte chemische Untersuchung auszuscheiden. Indes ist es ratsam, auch bei geringen negativen (—) Differenzen nicht ohne weiteres die Prüfung nach Reichert-Meißl fallen zu lassen, wie überhaupt die chemischen (a und b) und physikalischen (d) Verfahren in allen irgendwie zweifelhaften Fällen gleichzeitig anzuwenden.

Wir haben schon oben darauf hingewiesen, daß hierbei grobe Verfälschungen (z. B. die mit Kokosfett bezw. mit Gemischen von Kokosfett mit anderen Fremdfetten) übersehen werden können.

---

[1]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse; Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1905, 2, 441.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 1145.

h) Sonstige Untersuchungsverfahren. Außer den vorgenannten sind noch eine große Anzahl von Untersuchungsverfahren in der Literatur beschrieben worden. Wir müssen darauf verzichten, diese hier sämtlich aufzuführen, da sie teils noch wenig erprobt sind, teils nur grobe Verfälschungen erkennen lassen, die auch durch die oben aufgeführten Untersuchungsverfahren entdeckt werden können.

Ein auch im Haushalte leicht anwendbares Verfahren, um Margarine bezw. überhaupt künstlich emulgiertes Fett und daher auch die sog. „wiederaufgefrischte Butter“ von natürlicher Butter zu unterscheiden, das auch bei der Untersuchung im Laboratorium als Anhaltspunkt mit dienen kann, beruht auf dem Verhalten der Butter beim Ausschmelzen. Natürliche Butter liefert beim Auslassen ein klares, durchsichtiges überstehendes Fett, während dieses bei Margarine bezw. überhaupt bei künstlich emulgierten Fetten — daher auch bei der sog. „wiederaufgefrischten“ Butter — trübe ist und bleibt. C. Bischoff hat für diese Prüfung eine besondere Schmelzvorrichtung anfertigen lassen.

Es empfiehlt sich daher für die Untersuchung des Butterfettes auf Reinheit folgender Untersuchungsgang:

Man bestimmt von dem zu untersuchenden Butterfette zunächst die Reichert-Meißlsche Zahl und die Verseifungszahl und prüft dasselbe außerdem auch noch mittels der Furfurol-Reaktion auf Sesamöl und mittels der Halphenschen Reaktion auf Baumwollsamenöl. Je nach dem Ausfall dieser Prüfungen sind alsdann folgende 3 Fälle zu unterscheiden:

a) Liegt die Reichert-Meißlsche Zahl unter einer gewissen Grenze, die man je nach der Herkunft der Butter, der Jahreszeit und der Sorgfalt, die bei der Untersuchung geboten ist, auf 22, 24 oder 26 annehmen kann, oder fällt — auch bei höherer Reichert-Meißlscher Zahl — eine der vorgenannten beiden Farben-Reaktionen positiv aus, so unterwirft man 50—100 g des Fettes der Phytosterinacetat-Probe.

b) Zeigt sich bei verhältnismäßig niedriger Reichert-Meißlscher Zahl zwischen dieser und Verseifungszahl gleichzeitig ein für reines Kuhbutterfett abnormes Verhältnis (vergl. S. 569), so führt man ebenfalls die Phytosterinacetat-Probe und auch die Bestimmung der Polenskeschen „Neuen Butterzahl“ (S. 558) aus.

c) Gibt die Untersuchung nach 2 und 3 keinen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Pflanzenfetten, so liegt noch die Möglichkeit einer Verfälschung mit tierischen Fremdfetten vor, und es kann dann, falls nicht auffallend niedrige Reichert-Meißlsche Zahlen gefunden werden, nur durch weitere Ermittelungen über die Herkunft der Butter (nötigenfalls durch die Stallprobe) und unter Umständen durch die Untersuchung im Polarisationsmikroskope ein Urteil über die Reinheit des Butterfettes erlangt werden.

2. Untersuchung des Butterfettes auf fremde Farbstoffe.

Nach der amtlichen Anweisung vom 1. April 1898 zum Gesetze betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 verfährt man in folgender Weise:

„Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom spezifischen Gewicht 0,638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett erteilt diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.

Zum Nachweise gewisser Teerfarbstoffe werden 2—3 g Butterfett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot.“

a) Wenn beim Auslassen der Butter die sich absetzende wässerige Schicht eine gelbe Farbe haben sollte, so führt man mit der klar filtrierten, wässerigen Schicht folgende Reaktionen aus:

α) Bewirkt ein Zusatz von Ammoniak oder Alkalien eine Bräunung bezw. braunrote Färbung der Flüssigkeit, so ist die Butter mit Kurkuma gefärbt.

β) Wird die Flüssigkeit auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure blau und scheiden sich auf Zusatz von Wasser schmutziggrüne Flocken aus, so deutet das auf Orleans hin; geht dagegen die blaue Färbung bald in Lila oder ins Violettbraune über und bewirkt in einer anderen Probe Zitronensäure eine grasgrüne Färbung, so ist auf Saflor zu schließen.

γ) Entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein kristallinischer Niederschlag unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, so war Viktoriagelb (Dinitrokresolkalium, Safransurrogat) zugesetzt; dasselbe geht durch Schütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Benzol in letzteres über und färbt dasselbe gelb. Tritt beim Bilden des gelben Niederschlages keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist Martiusgelb vorhanden; Zusatz von Ätznatron zu einer anderen Probe bewirkt dann einen rotbraunen Niederschlag.

δ) Bildet sich auf Zusatz von Eisenchlorid ein flockiger Niederschlag mit schwärzlichbrauner Farbe, so sollen Ringelblumen, entsteht eine braunschwarze Färbung, so soll Saflor, entsteht eine dunkelbraunrote Färbung, so soll Safran verwendet sein.

b) In der Regel wendet man aber die Butterfarben in Öllösung an und diese Farben gehen durchweg nicht in das Abschmelzwasser über; man muß daher das Butterfett auf fremde Farbstoffe prüfen.

A. R. Leeds[1]) verfährt zu dem Zweck wie folgt:

Von Butter und Kunstbutter werden 100 g in 300 ccm reinem Petroläther (vom spezifischen Gewicht 0,638) gelöst, die Lösung wird mittels eines Scheidetrichters von Wasser und Salzen getrennt und im Scheidetrichter wiederholt mit Wasser, im ganzen mit 100 ccm gewaschen. Sodann läßt man die Fettlösung im Winter in der Kälte, im Sommer in eiskaltem Wasser 15—20 Stunden stehen, wobei viel Stearin auskristallisiert. Die hiervon abdekantierte klare Lösung wird mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge geschüttelt, wobei die Farbstoffe dem Petroläther entzogen werden. Die wässerige Farbstofflösung trennt man von der Fettlösung und säuert sehr sorgfältig mit verdünnter Salzsäure an, bis die Lösung gegen Lackmuspapier eben sauer reagiert. Hierbei wird der Farbstoff (zugleich mit sehr wenig Fettsäure) abgeschieden. Man filtriert ihn durch ein tariertes Filter und wäscht mit kaltem Wasser. Zu beachten ist, daß die Lösung der Fette in Petroläther stets eine hellgelbe Farbe hat, die von den Fetten und Ölen selbst herrührt.

Zur Erkennung der einzelnen Farbstoffe versetzt man je 2—3 Tropfen ihrer alkoholischen Lösung mit je 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpetersäure, Schwefelsäure + Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure. Hierbei treten folgende Reaktionen ein:

(Siehe Tabelle auf Seite 564.)

Stebbins[2]) schmilzt 50 g des filtrierten Fettes in einem engen Becherglase auf dem Wasserbade, rührt 5—10 g fein gepulverte Walkerde (weißen Bolus) ein und läßt nach 3 Minuten langem Durchrühren auf dem Wasserbade absitzen. Man gießt möglichst viel Fett ab, gibt 20 ccm Benzol zu, rührt durch, läßt absitzen, gießt das Benzol auf ein Filter ab und wiederholt das Auswaschen mit Benzol, bis alles Fett entfernt ist. Das Filter wird mit Benzol gewaschen und die Filtrate vereinigt. In denselben ist das Karotin enthalten, auf welches nach der Tabelle auf S. 564 geprüft wird. Die Walkerde wird auf dem Wasserbade von Benzol befreit, 3-mal mit etwa 20 ccm 94 %-igem Alkohol ausgekocht, die Auszüge in einer tarierten Schale verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen, bezw. nach den S. 564 angegebenen Reaktionen auf die Natur des Farbstoffes geprüft.

---

[1]) Analyst 1887, **12**, 150; Chem.-Ztg. 1887, **11**, Rep. 188.

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1887, **9**, 41 und Analyst 1887, **12**, 150.

Farbstoff	Der Farbstoff wird beim Zusatz von			
	konz. Schwefelsäure	konz. Salpetersäure	Schwefelsäure + Salpetersäure	konz. Salzsäure
Anatto	indigoblau, geht in Violett über	blau, wird beim Stehen farblos	blau, wird beim Stehen farblos	keine Veränderung, nur leicht schmutzig-gelb oder braun
Anatto + entfärbte Butter	blau, wird grün und allmählich violett	blau, durch Grün und gebleicht	entfärbt	keine Veränderung, nur leicht schmutzig-gelb
Kurkuma[1])	rein violett	violett	violett	violett; beim Verdampfen der HCl kehrt die ursprüngliche Farbe wieder
Kurkuma + entfärbte Butter	violett bis purpurn	violett bis rötlich-violett	violett bis rötlich-violett	sehr schön violett
Safran	violett bis kobaltblau, wird rötlich-braun	hellblau, wird hellrötlich-braun	hellblau, wird hellrötlich-braun	gelb, wird schmutzig-gelb
Safran + entfärbte Butter	dunkelblau, wird schnell rötlich-braun	blau, durch Grün in Braun	blau, wird schnell purpurn	gelb, wird schmutzig-gelb
Mohrrübe	umbrabraun	entfärbt	gibt NO_2-Dämpfe und Geruch nach verbranntem Zucker	nicht entfärbt
Mohrrübe + entfärbte Butter	rötlich-braun bis purpurn, ähnlich Kurkuma	gelb und entfärbt	gelb und entfärbt	leicht braun
Ringelblume	dunkelviolett-grün, bleibend	blau, geht augenblicklich in Schmutziggelb-grün über	grün	grün bis gelblich-grün
Saflorgelb	hellbraun	teilweise entfärbt	entfärbt	keine Veränderung
Anilingelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Martiusgelb	blaßgelb	gelb, rötliche Fällung	gelb	gelbe Fällung, verpufft beim Behandeln mit NH_3 und Glühen
Viktoriagelb	teilweise entfärbt	teilweise entfärbt	teilweise entfärbt	die Farbe kehrt wieder beim Neutralisieren mit NH_3

[1]) Kurkuma wird durch Ammoniak rötlich-braun und beim Vertreiben des Ammoniaks kehrt die ursprüngliche Farbe zurück.

C. Anhaltspunkte für die Beurteilung von Butter und Butterschmalz.

1. Zusammensetzung der Butter. (Gehalt an Wasser, Fett usw.) Hierüber hat der Reichskanzler folgende Bekanntmachung vom 1. März 1902[1]) für Deutschland erlassen:

„Auf Grund des § 11 des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 (Reichs-Gesetzbl. S. 475) hat der Bundesrat beschlossen:

Butter, welche in 100 Gewichtsteilen weniger als 80 Gewichtsteile Fett oder im ungesalzenen Zustande mehr als 18 Gewichtsteile, im gesalzenen Zustande mehr als 16 Gewichtsteile Wasser enthält, darf vom 1. Juli 1902 ab gewerbsmäßig nicht verkauft und feilgehalten werden."

Über den zulässigen Kochsalzgehalt sind bindende Bestimmungen in Deutschland nicht getroffen; nach den „Vereinbarungen" soll der Gehalt an Kochsalz 2 % nicht übersteigen.

Mineralische Beimengungen außer Kochsalz und solche von Getreidemehl, Kartoffelbrei, Käsequark oder dergl. sind natürlich als Verfälschungen zu beanstanden.

2. Zusätze von chemischen Frischhaltungsmitteln außer Kochsalz sind zu beanstanden. Diese Zusätze sind zwar bei der Butter nicht wie bei den unter das Fleischbeschau-Gesetz vom 3. Juni 1900 fallenden übrigen Speisefetten (Margarine, Schweinefett usw.) gesetzlich ausdrücklich verboten (vergl. S. 571). Allein da ihre Verwendung durch das genannte Gesetz vorwiegend wegen ihrer Gesundheitsschädlichkeit verboten ist, so dürften sie aus diesem Grunde auch in der Butter zu beanstanden sein.

3. Als verdorben zu beanstanden ist talgige Butter, ranzige, grabelnde, verschimmelte, ölige, bittere, wie überhaupt Butter, welche ekelerregendes Aussehen, ekelerregenden Geschmack oder Geruch besitzt.

Der Säuregrad feiner Tafelbutter hält sich unter 5° und soll 8° nicht überschreiten. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß Butter mit höherem Gehalt an freien Fettsäuren verdorben ist, denn solche läßt sich sehr wohl zum Kochen verwenden. Auf Grund des Säuregrades allein kann eine Butter bezw. ein Butterschmalz nicht als verdorben erklärt werden, solange nicht eine schädliche physiologische Wirkung der freien Fettsäuren in nicht ranzigem Butterfett nachgewiesen ist.

4. Die künstliche Färbung der Butter ist, auch wenn sie mit unschädlichen Farbstoffen geschieht, wohl als Unsitte zu rügen, indessen wird man, da sie seit langer Zeit gebräuchlich ist, kaum dagegen einschreiten können. Gleichwohl kann es Fälle geben, wo auch die künstliche Färbung mit unschädlichen Farbstoffen als Fälschung aufzufassen sein wird, nämlich da, wo beispielsweise garantiert frische Grasbutter durch alte, künstlich gefärbte Winterbutter ersetzt wurde; freilich wird hier die Feststellung der künstlichen Färbung allein für den Sachverständigen nicht maßgebend sein, vielmehr werden auch noch andere Prüfungsverfahren (Säuregrad) herangezogen werden müssen.

Färbung mit schädlichen Farbstoffen ist selbstverständlich unzulässig.

5. Zusatz fremder Fette zu Butter und Butterschmalz. Der Zusatz von fremden Fetten zu Butter und Butterschmalz ist als Verfälschung zu beanstanden. Der § 3 des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 bestimmt ferner ausdrücklich:

„Die Vermischung von Butter oder Butterschmalz mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zwecke des Handels mit diesen Mischungen ist verboten." Die Herstellung von Mischungen von Butter und Margarine und der Handel mit diesen Mischungen sind also auch bei richtiger Deklaration nicht zulässig.

Der wissentliche Verkauf und das wissentliche Feilhalten von durch Zusatz fremder Fette verfälschter Butter oder von Margarine anstatt Butter sind nach § 10, 2 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 strafbar.

[1]) Deutscher Reichsanzeiger No. 54 vom 4. März 1902.

Während an der Tatsache, daß Beimischungen von fremden Fetten zum Butterfett als Verfälschungen anzusehen sind, von keiner Seite gezweifelt wird, bietet die Frage, wann ein Zusatz von fremden Fetten zur Butter als erwiesen anzusehen ist, unter Umständen große Schwierigkeiten.

Diese Schwierigkeiten sind nicht so sehr dadurch bedingt, daß den Untersuchungsverfahren selbst Mängel bezüglich der zu erreichenden Genauigkeit anhaften, sondern es liegt das zeitweise vollständige Versagen eines Teiles dieser Verfahren an den großen Schwankungen in der Zusammensetzung der Butter selbst. Infolge im allgemeinen abnormer, aber auch zeitweise unter bestimmten Verhältnissen mit einer gewissen Regelmäßigkeit auftretender Umstände gleicht das reine Kuhbutterfett in seiner Zusammensetzung einem Gemische von normalem Kuhbutterfett mit Rindstalg.

Man hat hie und da angenommen, in derartigen Fällen durch die gleichzeitige Bestimmung mehrerer analytischen Konstanten (spezifisches Gewicht, Refraktometerzahl, Reichert-Meißlsche Zahl, Verseifungszahl, Hehnersche Zahl, Jodzahl, Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren usw.) ein zuverlässigeres Urteil über die Reinheit eines Butterfettes erhalten zu können, als wenn man nur die Reichert-Meißlsche Zahl und die Verseifungszahl bestimmt. Diese Ansicht ist im allgemeinen nicht zutreffend. Die nach den vorgenannten Verfahren erhaltenen Werte sind durchweg von denselben Bestandteilen abhängig, nämlich von dem mehr oder minder hohen Gehalte des Butterfettes an Glyzeriden der niederen Fettsäuren einerseits und den im umgekehrten Verhältnisse dazu stehenden mehr oder minder hohen Gehalte an Glyzeriden der höheren Fettsäuren andererseits. Es besagen uns daher — wenn wir von einer Verfälschung mit Kokosfett absehen — auffallend niedrige Werte für das spezifische Gewicht, die Reichert-Meißlsche Zahl und die Verseifungszahl hinsichtlich der Reinheit des betreffenden Butterfettes nach unseren heutigen Erfahrungen nichts mehr und nichts weniger als auffallend hohe Werte für die Refraktometerzahl, die Hehnersche Zahl, die Jodzahl und das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Sehr gut werden diese Beziehungen veranschaulicht durch die umfangreichen Untersuchungen von Th. E. Thorpe,[1]) der 357 zuverlässig reine, unter den verschiedensten Verhältnissen in England gewonnene Butterfettproben untersuchte. Thorpe hat aus den gefundenen Einzelwerten in der Weise Mittelzahlen berechnet, daß er bei den Butterfettproben mit den Reichert-Meißlschen Zahlen 22,0—22,9, 23,0—23,9 . . . . je die Mittelwerte für die übrigen Konstanten berechnete und diese nach steigenden Reichert-Meißlschen Zahlen 22,5, 23,5 . . . . ordnete. Auf diese Weise wurden folgende Mittelwerte erhalten:

Reichert-Wollnysche Zahl	Zahl der Proben	Spez. Gewicht bei $\frac{37,8^0}{37,8^0}$	Verseifungsäquivalent	Verseifungszahl	Refraktometerzahl bei 45°	Lösliche Fettsäuren (berechnet als Buttersäure) %	Unlösliche Fettsäuren %	Mittleres Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren
22,5	7	0,9101	255,4	219,6	42,0	4,3	90,1	266,9
23,5	17	0,9104	253,4	221,4	41,5	4,5	89,7	265,5
24,5	15	0,9108	251,3	223,2	41,5	4,7	89,4	265,0
25,5	27	0,9110	251,1	223,4	41,3	4,8	89,3	264,2
26,5	37	0,9113	248,9	225,4	41,0	4,9	88,9	261,9
27,5	51	0.9114	247,4	226,8	40,6	5,2	88,7	261,7
28,5	78	0.9118	245,7	228,3	40,1	5,4	88,4	260,9
29,5	56	0,9120	244,0	229,9	40,1	5,6	88,3	259,6
30,5	41	0,9123	242,4	231,4	39,9	5,8	87,9	260,1
31,3	18	0,9125	241,5	232,3	39,7	5,7	87,9	258,0
32,6	10	0,9130	241,2	232,6	39,4	6,0	87,7	257,8

[1]) Journ. chem. Soc. London 1904, 85, 248—259; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 581. Eingehend hat über diese Arbeit M. Siegfeld

Die Beziehungen zwischen der Jodzahl und dem mittleren Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren einerseits und der Reichert-Meißlschen Zahl treten sehr gut in den nachfolgenden, von M. Siegfeld für die Milch einer großen Molkerei (Milch von über 1000 Kühen aus über 100 Wirtschaften) zutage:

Reichert-Meißlsche Zahl	24,2	25,0	26,1	27,4	28,6	29,6	30,8
Jodzahl (nach Wijs)	41,6	44,6	34,2	33,5	31,6	30,7	30,7
Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren	268,7	265,3	262,7	262,2	259,6	260,7	256,5.

Reines Butterfett hat im allgemeinen eine Reichert-Meißlsche Zahl von 26—32 und eine Verseifungszahl von 222—232. Doch ist eine Unterschreitung dieser Zahlen kein Beweis für eine Verfälschung des Butterfettes mit fremden Fetten, denn unter den verschiedensten durch Jahreszeit, Laktationsstadium, Fütterung, Individualität verursachten Bedingungen können nicht nur bei der Milch einzelner Kühe, sondern auch bei größeren Herden weit niedrigere Reichert-Meißlsche Zahlen auftreten. R. Sendtner[1]) fand z. B. für Mischbutter von 133 Kühen bei Fütterung von Maisstärkefabrik-Abfällen Reichert-Meißlsche Zahlen bis herab zu 17,6, Köttstorfersche Zahlen bis herab zu 207,1 bei 45,7 Jodzahl und Refraktometerzahl 46,8 bei 40°. van Rijn beobachtete bei einer Herde von 6 Kühen eine Reichert-Meißlsche Zahl von 17. Für das Milchfett einzelner Kühe wurden sogar Zahlen wie 13,4 (A. Meyer[2])) und 15,6 (A. J. Swaving[3])) gefunden.

Reichert-Meißlsche Zahlen unter 24 treten sogar in gewissen Bezirken Norddeutschlands und in einem Teile von Holland in den Herbstmonaten mit einer gewissen Regelmäßigkeit auf.

Ferner ist in analytischer Hinsicht noch zu berücksichtigen, daß sich die Reichert-Meißlsche Zahl beim Aufbewahren der Butter verändern kann; nach A. J. Swaving[4]) nimmt sie bei nicht ausgelassener Butter mehr oder minder ab, und zwar im offenen Gefäße mehr als im verschlossenen und bei Lichtabschluß mehr als bei Lichtzutritt; bei ausgelassenem Butterfett dagegen findet sowohl im verschlossenen wie im offenen Gefäß eine schwache Zunahme der Reichert-Meißlschen Zahl statt, und zwar im verschlossenen Gefäße eine etwas stärkere als im offenen; ein Unterschied in der Einwirkung des Lichtes ist hierbei nicht zu erkennen.

Es ist daher nicht möglich, allgemein gültige, praktisch brauchbare untere Grenzzahlen für die Reichert-Meißlsche Zahl und die Köttstorfersche Zahl oder obere Grenzzahlen für die Refraktometerzahl, die Jodzahl, das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren usw. aufzustellen. Trotzdem bleiben aber die Bestimmungen der Reichert-Meißlschen Zahl und der Verseifungszahl die geeignetsten Verfahren, um die einer Fälschung verdächtigen Butterfette von den unverdächtigen zu trennen. Um aber einen Zusatz fremder Fette in verdächtigen Butterfetten bestimmt nachzuweisen, sind noch andere Verfahren anzuwenden, von denen z. Z. folgende als die zuverlässigsten anzusehen sind:

1. In Fällen, in denen sich die Herkunft der Butter aus einer bestimmten Wirtschaft oder auch einer bestimmten Molkerei — sofern diese nicht etwa auch

im Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 1, 168 referiert. Diesem Referate sind auch die von Siegfeld aus dem Verseifungsäquivalent — worunter man die durch ein Äquivalent Kaliumhydroxyd (56,1 Teile) verseifbare Fettmenge versteht — berechneten Verseifungszahlen der Tabelle entnommen.

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 2, 339.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1888, 25, 261 u. 1892, 41, 15.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, 4, 577.

[4]) Ebenda 1898, 1, 759.

fremde Butter zukauft — sicher nachweisen läßt, empfiehlt sich, wie bei der Milchuntersuchung, die Stallprobe, bei der, wie bei der Milch, alle näheren Umstände (Futterwechsel, Witterungswechsel usw.) zu berücksichtigen sind, die auf das Butterfett von Einfluß sein können.

2. Ein Zusatz von Pflanzenfetten und -ölen und solche enthaltenden Fettzubereitungen (Margarine, Kunstspeisefett usw.) läßt sich mittels der Phytosterinacetat-Probe bestimmt nachweisen.[1])

Fällt diese Probe positiv aus, d. h. beträgt der korrigierte Schmelzpunkt der letzten Kristallisation 117° oder darüber, so sind dem Butterfette bestimmt Pflanzenfette oder solche enthaltende Fettzubereitungen zugesetzt worden. Liegt der korrigierte Schmelzpunkt zwischen 116 und 117°, so ist ein solcher Zusatz anzunehmen, und zwar um so eher, wenn das Butterfett gleichzeitig eine niedrige Reichert-Meißlsche Zahl neben niedriger oder hoher Verseifungszahl aufweist und die Reaktionen auf Baumwollsamenöl oder Sesamöl positiv ausgefallen sind.

Beispiele: A. Bömer[2]) fand für reine und von ihm selbst gemischte Butterfette, sowie für solche des Handels folgende Werte:

	Art des Fettes	Reichert-Meißlsche Zahl	Furfurol-Reaktion auf Sesamöl	Korrigierte Schmelzpunkte der Acetate 3. Krist.	4. Krist.	5. Krist.	6. Krist.	7. Krist.
1.	Reines Butterfett	27,8	0	114,3	114,3	114,1	**114,9**	—
2.	Dasselbe Butterfett mit Zusatz von Sesamöl 1 %	—	positiv	115,6	116,3	116,9	**117,4**	—
3.	Dasselbe Butterfett mit Zusatz von Sesamöl 3 „	—	positiv	117,3	119,1	120,4	**121,2**	—
4.	Dasselbe Butterfett mit Zusatz von a) deutscher Margarine 10 %	25,1[3])	positiv	116,1	116,3	116,4	117,1	**117,3**
5.	Dasselbe Butterfett mit Zusatz von a) deutscher Margarine 20 „	22,4[3])	positiv	115,6	117,6	118,6	119,1	**120,3**
6.	Dasselbe Butterfett mit Zusatz von b) holländ. Margarine 10 „	25,1[3])	0	116,0	116,5	117,1	117,5	**117,9**
7.	Dasselbe Butterfett mit Zusatz von b) holländ. Margarine 20 „	22,4[3])	0	117,7	118,8	119,7	121,6	**123,7**
8.	Verfälschte Butter des Handels: holländische	18,5	0	119,5	121,0	122,5	126,0	**127,4**
9.	Verfälschte Butter des Handels: deutsche	18—19	0	116,3	116,9	117,3	117,7	**119,5**
10.	Verfälschte Butter des Handels: „	25,0	schwach	116,8	117,6	117,9	117,9	**120,2**
11.	Verfälschte Butter des Handels: „	19,6	stark	122,1	122,8	**123,4**	—	—
12.	Margarine No. 4 u. 5 zugesetzte	—	stark	128,0	129,2	130,2	**131,1**	—
13.	Margarine „ 6 u. 7 „	—	0	128,9	128,9	129,1	**130,5**	—

3. Da die vorschriftsmäßig hergestellte deutsche — auch die österreichische und belgische — Margarine einen Zusatz von Sesamöl enthalten muß, so kann der Nachweis des Sesamöles im Butterfett mittels der Furfurol-Reaktion (vergl. S. 556) auch zum Nachweise von solcher Margarine dienen, falls die Reaktion eine deutliche und nicht nur spurenweise auftretende ist.

Bei den vorliegenden Versuchen über den Übergang des die Furfurol-Reaktion und auch die Zinnchlorür-Reaktion (vergl. S. 586) verursachenden Körpers aus dem Futter in das Milchfett ist von der Mehrzahl der Versuchsansteller ein solcher Übergang nicht beobachtet worden, dagegen ist von einigen Versuchsanstellern [Backhaus,[4]) Utz[5])] eine

---

[1]) Von Baumwollsamenöl, Sesamöl, Erdnußöl, Rüböl, Maisöl usw. lassen sich 1—2 % in der Butter nachweisen; dagegen sind bei Anwendung von 50—100 g Butterfett von Kokosfett, das weit geringere Mengen Phytosterin enthält als jene Öle, nur etwa 5—10 % nachweisbar.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1902, **5**, 1018.

[3]) Diese Zahlen sind nicht bestimmt, sondern aus der R.-M.-Zahl der Butter und der für die Margarineproben angenommenen R.-M.-Zahl (1,0) berechnet.

[4]) Bericht des Landw. Instituts Königsberg 1900, **5**, 110.

[5]) Chem.-Ztg. 1902, **26**, 730.

sehr schwache Furfurol- und Zinnchlorür-Reaktion in dem Butterfett von mit Sesamölemulsion bezw. Sesamkuchen gefütterten Kühen beobachtet worden.

Auch ist durch Versuche sicher erwiesen, daß der die Halphensche Reaktion auf Baumwollsamenöl verursachende Körper bei der Fütterung von Baumwollsamenmehl in größerer Menge unverändert in das Butterfett übergeht.[1])

4. Da das Kokosfett — ähnlich verhält sich auch das Palmkernfett — im Verhältnis zum Butterfett eine niedrige Reichert-Meißlsche Zahl (6,0—8,5), aber eine höhere Verseifungszahl (246—268) hat, so erweckt eine erhöhte Verseifungszahl neben einer niedrigen Reichert-Meißlschen Zahl bei einem Butterfette den Verdacht eines Zusatzes von Kokosfett.

Zum Nachweise von Kokosfett im Butterfett kann außer der Phytosterinacetat-Probe die Bestimmung der Polenskeschen „Neuen Butterzahl" (vergl. S. 558) dienen; doch ist von H. Lührig[2]) auch bei Fütterung mit Kokoskuchen eine erhöhte „Neue Butterzahl" beobachtet worden.

5. Ein Zusatz von tierischen Fremdfetten (Talg, Oleomargarin, Schweinefett) zum Butterfett, welcher neuerdings in größerem Maßstabe namentlich in holländischen „Butterfabriken" geübt wird, ist nicht immer mit der wünschenswerten Sicherheit nachzuweisen. Einen Anhalt gibt hier das Verhalten der Butter unter dem Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nikolschen Prismen, wo die reine, frische Butter isotrop, d. h. gleichmäßig dunkel erscheint, während einmal geschmolzen gewesene Fette (Talg, Oleomargarin, Schweinefett usw. und auch Kokosfett) mehr oder minder deutliche Polarisationserscheinungen zeigen. Besondere Vorsicht ist jedoch für diese Prüfung bei älteren Butterfetten geboten, da in diesen allmählich neue Kristallisationsbildungen eintreten; diese können indes bei einiger Übung unschwer von den meist durch die ganze Masse verteilten Kristallen zugesetzter Fette unterschieden werden. Die sog. wiederaufgefrischte (Prozeß-) Butter zeigt natürlich, da ihr Fett ja schon geschmolzen war, ebenfalls Kristallbildungen unter dem Polarisationsmikroskope. Einen gewissen Anhaltspunkt für die Erkennung zugesetzter tierischer Fremdfette bietet, wenn Pfanzenfette und -öle nicht nachweisbar sind, die sog. Schmelzprobe (vergl. S. 562).

II. Margarine.

1. Herstellung und Zusammensetzung. Margarine im Sinne des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 sind diejenigen der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt.

a) Während man zur Herstellung der Margarine ursprünglich nur das Oleomargarin, d. h. den von einem Teile des Stearins befreiten Rindstalg verwendete, ist man allmählich dazu übergegangen, zu ihrer Herstellung ein Gemisch von verschiedenen tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen zu verarbeiten, wodurch man im allgemeinen einen weniger „talgigen" Geschmack der Margarine erreicht.

Als Fettmasse finden vorwiegend folgende Fette Verwendung:

α) Premier jus, das ist gereinigter Talg;

β) Oleomargarin;

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 914 u. 1903, 6, 97.

[2]) Ebenda 1905, 9, 734.

γ) Neutral lard, das ist Neutralschmalz, gereinigtes Schweineschmalz, gewonnen aus dem Netz- und Gekrösefett des Schweines;

δ) Baumwollsamenöl (Kottonöl) oder der feste Anteil desselben, das Baumwollsamenstearin (Kottonstearin);

ε) Sesamöl;

ζ) Erdnußöl (Arachisöl).

Seltener finden auch andere Fette: Maisöl, Palmkernfett, Palmfett, Kokosfett, Preßtalg (das bei der Herstellung des Oleomargarins abgepreßte Stearin) und dergl. Verwendung.

Im allgemeinen hat jede Margarine-Fabrik ihre besonderen Vorschriften für die Herstellung ihrer Marken, die meist streng geheim gehalten werden. In Deutschland sind jedoch für die Herstellung einige besondere Vorschriften erlassen. Hierüber vergl. unter 2.

b) Die Zusammensetzung der Margarine (Gehalt an Wasser, Fett, Salzen usw.) ist im allgemeinen dieselbe wie die der Kuhbutter, jedoch ist in der Regel der Wassergehalt in Margarine etwas geringer als in der Butter; außerdem ist die Margarine stets gesalzen. Ferner unterscheidet sich das Fett der Margarine von dem Butterfett unter anderem wesentlich dadurch, daß demselben der hohe Gehalt des Butterfettes an löslichen, flüchtigen Fettsäuren fehlt.

c) Die Veränderungen, welche die Margarine und Schmelzmargarine durch mangelhafte Zubereitung, Aufbewahrung und dergl. erleiden kann, sind denen der Butter und des Butterschmalzes ähnlich.

2. Gesetzliche Vorschriften über die Herstellung usw. der Margarine. — Verfälschungen der Margarine. a) In Deutschland sind für die Herstellung von Margarine folgende gesetzliche Vorschriften maßgebend:

α) Das „Gesetz betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln" vom 15. Juni 1897 bestimmt über die Herstellung von Margarine folgendes:

1. „Die Vermischung von Butter oder Butterschmalz mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zwecke des Handels mit diesen Mischungen ist verboten.

   Unter diese Bestimmung fällt auch die Verwendung von Milch oder Rahm bei der gewerbsmäßigen Herstellung von Margarine, sofern mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder eine dementsprechende Menge Rahm auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette in Anwendung kommen." (§ 3 des Gesetzes.)
2. Die §§ 2, 4 und 5 des Gesetzes machen nähere Vorschriften über die Verpackung, die Herstellungs- und Verkaufsräume usw., die hier übergangen werden mögen.
3. „Margarine und Margarinekäse, welche zu Handelszwecken bestimmt sind, müssen einen die allgemeine Erkennbarkeit der Ware mittels chemischer Untersuchungen erleichternden, Beschaffenheit und Farbe nicht schädigenden Zusatz enthalten.

   Die näheren Bestimmungen werden vom Bundesrat erlassen und im Reichsgesetzblatte veröffentlicht." (§ 6.)

Der Bundesrat hat hierzu unter dem 4. Juli 1897 folgende Ausführungsbestimmungen erlassen:

1. „Um die Erkennbarkeit von Margarine und Margarinekäse, welche zu Handelszwecken bestimmt sind, zu erleichtern (§ 6 des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmittel vom 15. Juni 1897), ist den bei der Fabrikation zur Verwendung kommenden Fetten und Ölen Sesamöl zuzusetzen. In 100 Gewichtsteilen der angewandten Fette und Öle muß die Zusatzmenge bei Margarine mindestens 10 Gewichtsteile, bei Margarinekäse mindestens 5 Gewichtsteile Sesamöl betragen.

   Der Zusatz von Sesamöl hat bei dem Vermischen der Fette vor der weiteren Fabrikation zu erfolgen."

2. „Das nach No. 1 zuzusetzende Sesamöl muß folgende Reaktion zeigen:

Wird ein Gemisch von 0,5 Raumteilen Sesamöl und 99,5 Raumteilen Baumwollsamenöl oder Erdnußöl mit 100 Raumteilen rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und einigen Tropfen einer 2 %-igen alkoholischen Lösung von Furfurol geschüttelt, so muß die unter der Ölschicht sich absetzende Salzsäure eine deutliche Rotfärbung annehmen.

Das zu dieser Reaktion dienende Furfurol muß farblos sein."

β) Nach § 4 des Gesetzes betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900 fallen auch die „aus warmblütigen Tieren hergestellten Fette . . ." unter den Begriff „Fleisch" im Sinne dieses Gesetzes. Nach dem § 1 der Ausführungsbestimmungen D vom 3. Juni 1900 sind als „Fleisch" insbesondere anzusehen: „. . . . . Fette, unverarbeitet oder zubereitet, insbesondere Talg, Unschlitt, Speck, Liesen . . ., Gekröse und Netzfett, Schmalz, Oleomargarin (Premier jus, Margarin) und solche Stoffe enthaltende Fettgemische, jedoch nicht Butter und geschmolzene Butter (Butterschmalz) . . . . ."

Der § 21 des Gesetzes bestimmt:

Bei der gewerbsmäßigen Zubereitung von Fleisch dürfen Stoffe oder Arten des Verfahrens, welche der Ware eine gesundheitsschädliche Beschaffenheit zu verleihen vermögen, nicht angewendet werden. Es ist verboten, derartig zubereitetes Fleisch aus dem Ausland einzuführen, feilzuhalten, zu verkaufen oder sonst in Verkehr zu bringen.

Der Bundesrat bestimmt die Stoffe und die Arten des Verfahrens, auf welche diese Vorschriften Anwendung finden.

Der Bundesrat ordnet an, inwieweit die Vorschriften des Abs. 1 auch auf bestimmte Stoffe und Arten des Verfahrens Anwendung finden, welche eine gesundheitsschädliche oder minderwertige Beschaffenheit der Ware zu verdecken geeignet sind.

Auf Grund dieses § 21 hat der Bundesrat nach der „Bekanntmachung betr. gesundheitsschädliche und täuschende Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen" vom 18. Februar 1902 nachstehende Bestimmungen beschlossen:[1])

„Die Vorschriften des § 21 Abs. 1 des Gesetzes finden auf die folgenden Stoffe, sowie auf die solche Stoffe enthaltenden Zubereitungen Anwendung:

Borsäure und deren Salze,
Formaldehyd,
Alkali- und Erdalkali-Hydroxyde und -Karbonate,
Schweflige Säure und deren Salze sowie unterschwefligsaure Salze,
Fluorwasserstoff und dessen Salze,
Salizylsäure und deren Verbindungen,
Chlorsaure Salze.

Dasselbe gilt für Farbstoffe jeder Art, jedoch unbeschadet ihrer Verwendung zur Gelbfärbung der Margarine und zum Färben der Wursthüllen, sofern diese Verwendung nicht anderen Vorschriften zuwiderläuft."

Auf Grund des § 16 des Gesetzes gelten diese Bestimmungen auch für das in das Zollinland eingehende „Fleisch", also auch für Oleomargarin, Margarine usw. Nach dem § 20 der Ausführungsbestimmungen D vom 3. Juni 1900 sind zubereitete Fette (also auch Margarine) bei der Auslandsfleischbeschau zurückzuweisen:

1. wenn sie nicht den für den Inlandsverkehr bestehenden Vorschriften entsprechend bezeichnet sind („Margarine", „Kunstspeisefett");
2. wenn das Fett ranzig, sauer, mit Fäulnis-Geruch oder -Geschmack behaftet oder innerlich mit Schimmelpilzen oder Bakterienkolonien durchsetzt oder sonst verdorben befunden wird;

---

[1]) Über die technische Begründung dieses Bundesratsbeschlusses vergl. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 333.

3. wenn das Fett in einem Packstück äußerlich derartig mit Schimmelpilzen oder Bakterienkolonien besetzt ist, daß der Inhalt des ganzen Packstücks als verdorben anzusehen ist;
4. wenn eine Probe einen der gemäß § 21 des Gesetzes verbotenen Stoffe (Borsäure usw.) enthält;
5. wenn eine Probe als verfälscht oder nachgemacht befunden wird;
6. wenn eine Probe Margarine den Bestimmungen des Gesetzes vom 15. Juni 1897 (vergl. oben S. 570) nicht entspricht.

b) Abgesehen von den vorstehenden gesetzlichen Bestimmungen sind hinsichtlich der Verfälschungen der Margarine dieselben Gesichtspunkte maßgebend wie für Butter; sie unterscheiden sich im wesentlichen aber dadurch von denen der Butter, daß bei der Margarine die hauptsächlichste Butterfälschung, nämlich der Zusatz fremder minderwertiger Fette, kaum in Betracht kommt, sofern dieselben nur zum menschlichen Genusse geeignet sind. Es würde dagegen aber eine Verfälschung von Margarine vorliegen, wenn zu ihrer Herstellung verdorbenes Fett oder solches von krepierten oder in Agonie getöteten oder mit Infektions- oder toxischen Krankheiten behafteten Tieren verwendet wird.

3. Die Untersuchungsverfahren. Die Untersuchungsverfahren für Margarine sind im allgemeinen dieselben wie für Butter; sie sind durch die amtliche „Anweisung“ vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897, sowie durch die Anlage d zu den Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschau-Gesetz vom 3. Juni 1900 vorgeschrieben (vergl. oben S. 548—564). Außerdem ist noch folgende Prüfung auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehaltes der Margarine. „0,5 ccm des geschmolzenen, klar filtrierten Margarinefettes werden mit 9,5 ccm Baumwollsamenöl, das, nach dem oben S. 557 beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem oben S. 557 angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muß die Sesamöl-Reaktion noch deutlich eintreten.“

Zu erwähnen ist noch, daß A. Kirschner[1]) neuerdings ein Verfahren zur Bestimmung des Butterfettes neben Kokosfett in Margarine veröffenlicht hat, das, wenn es sich bewähren sollte, wichtig ist hinsichtlich der Beantwortung der Frage, ob eine kokosfetthaltige Margarine den Bestimmungen des § 3 des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 entspricht.

4. Anhaltspunkte für die Beurteilung der Margarine. Die Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter gelten — mit Ausnahme derer für den Nachweis fremder Fette in der Butter — im allgemeinen sinngemäß auch für die Margarine. Im besonderen ist noch folgendes zu bemerken:

1. Der Beschluß des Bundesrates bezügl. des höchsten zulässigen Wassergehaltes (S. 565) und des mindesten Fettgehaltes gilt nicht für Margarine. Doch wird man hinsichtlich der Beurteilung des zulässigen Wassergehaltes usw. sich im allgemeinen auch bei der Margarine auf denselben Standpunkt stellen dürfen.

2. Die Margarine muß den oben (S. 570—572) aufgeführten gesetzlichen Bestimmungen entsprechen, nämlich:

a) Betreffend den höchstzulässigen Gehalt an Butterfett (S. 570). In dieser Hinsicht ist folgendes zu bemerken:[2])

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1905, 9, 65.

[2]) Vergl. R. Sendtner, Zur Untersuchung der Margarine. — Forschungsberichte über Lebensmittel usw. 1895, 2, 116.

Mit der Bestimmung, daß ein Zusatz von so viel Butter gestattet ist, als bei der Herstellung der Margarine von der Verwendung von 100 Gewichtsteilen Milch oder einer dementsprechenden Menge Rahm auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette in die Margarine gelangen, kann keine scharfe Grenze für den Butterfettgehalt gezogen sein, da der Fettgehalt natürlicher Milch in verhältnismäßig weiten Grenzen schwankt.

Einem Gehalte von 3—6% Butterfett, welche letztere Menge durch Verwendung einer sehr fettreichen Milch unter Umständen in die Margarine gelangen kann und die daher als gesetzlich zulässig angesehen werden muß, würden Reichert-Meißlsche Zahlen von etwa 1,5—2,5 entsprechen, während das Margarinefett meistens Reichert-Meißlsche Zahlen von 0,7—1,0 hat.

Es können jedoch bei Margarine noch höhere Reichert-Meißlsche Zahlen vorkommen, ohne daß der Butterfettgehalt die erlaubte Grenze überschreitet, ja sogar ohne daß überhaupt Butterfett im Margarinefett vorhanden ist, nämlich wenn sie Palmkernfett und Kokosfett, welche die verhältnismäßig hohen Reichert-Meißlschen Zahlen 3,5—7 bezw. 6—8,5 haben, enthält.

Zur Erkennung eines Gehaltes an diesen Fetten können ihre sehr niedrigen Jodzahlen und hohen Verseifungszahlen dienen.

Vielleicht dürften für diesen Nachweis das Verfahren von A. Kirschner (vergl. oben S. 572) und die Bestimmung der Polenskeschen „Neuen Butterzahl" (vergl. S. 558), sofern letzteres Verfahren für den vorgenannten Nachweis noch besonders ausgearbeitet wird, bessere Dienste leisten.

b) Betreffend den Mindestgehalt an Sesamöl (vergl. S. 572).

c) Betreffend die verbotenen Frischhaltungsmittel (vergl. S. 571). Hierzu ist zu bemerken, daß die Verwendung der in dem Beschlusse des Bundesrates nicht besonders aufgeführten Mittel hierdurch nicht etwa stillschweigend erlaubt ist; vielmehr bleibt hinsichtlich der Beurteilung etwa sonst vorhandener Frischhaltungsmittel das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 immer noch maßgebend. Über die Verwendung von Hexamethylentetramin vergl. oben S. 551, Anmerkung 3.

d) Die Gelbfärbung der Margarine ist durch den Beschluß des Bundesrates (Bekanntmachung vom 18. Februar 1902) ausdrücklich erlaubt (S. 571).

e) Auf die geltenden gesetzlichen Bestimmungen über Herstellungsräume, Lagerräume, Verpackung, äußerliche Kenntlichmachung usw. kann hier nur verwiesen werden.

f) Durch die Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschau-Gesetz vom 3. Juni 1900 sind besondere Bestimmungen für die Beurteilung der in das Zollinland eingehenden Margarine festgelegt; vergl. oben S. 571.

3. Die Verwendung von verdorbenen Fetten und sonstigen zur menschlichen Ernährung ungeeigneten Fetten ist natürlich zu beanstanden. Diese Art von Verfälschungen kann im allgemeinen nicht durch chemische Untersuchungen, sondern nur durch eine Kontrolle der Margarinefabriken selbst verhütet werden.

III. Schweinefett.

1. Herstellung und Zusammensetzung. Das Schweinefett, auch Schweineschmalz, Schmalz, Schmer usw. genannt, ist nächst der Butter das am meisten geschätzte Speisefett. Es besteht vorzugsweise aus den Triglyzeriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, daneben finden sich auch mehr oder minder linolsäurehaltige Triglyzeride. H. Kreis und A. Hafner[1]) haben im Schweinefett das gemischte Triglyzerid Heptadekyldistearin $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$ nachgewiesen. Es ent-

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 641.

hält an unverseifbaren Bestandteilen im wesentlichen nur Cholesterin und kein Phytosterin.

Das Schweinefett wird gewöhnlich aus dem Eingeweidefett gewonnen; bei unserem einheimischen sog. Metzgerfett, welches in den Schlächtereien meist über freiem Feuer ausgeschmolzen wird, findet vorwiegend das Nierenfett (Blumen, Flohmen, Flaumen, Schmer, Liesen) sowie das Darmfett (Gekrösefett) Verwendung, seltener das Rückenfett (Speck) oder gar das Fett von anderen Körperteilen des Schweines.

Der größte Teil des aus dem Auslande eingeführten Schweinefettes kommt aus den Vereinigten Staaten von Amerika, woselbst nicht, wie bei uns, von den einzelnen Metzgern, sondern in großen Schlächtereien und „Packhäusern" vielfach das ganze Fett des Schweines auf Schmalz verarbeitet wird.

Von Amerika eingeführt wird namentlich das Dampfschmalz oder Rohschmalz (steam lard), welches in eisernen Kesseln unter Druck durch unmittelbare Einwirkung von Dampf auf das Fett gewonnen wird, ferner das Neutralschmalz (neutral lard).

Die Raffination des Schmalzes besteht in einem teilweisen Auspressen des „Schmalzöles" bei niedriger Temperatur aus dem für Speisezwecke zu flüssigem Rohschmalz.

2. Verfälschungen des Schweinefettes und gesetzliche Bestimmungen. a) Die hauptsächlich in Betracht kommenden Verfälschungen des Schweinefettes sind:

1. Zusatz von Pflanzenfetten, vornehmlich Baumwollsamenöl und -stearin (Kottonstearin), ferner Erdnußöl, Sesamöl, Palmkernfett, Kokosfett usw.
2. Zusatz von Preßtalg, Rindstalg oder Hammeltalg zur Erhöhung der Konsistenz.
3. Gleichzeitiger Zusatz von Talg und Pflanzenfetten.
4. Beimischung von größeren Wassermengen.
5. Zusatz von verbotenen Frischhaltungsmitteln.
6. Verkauf von verdorbenen Fetten.
7. Der Zusatz von gewichtsvermehrenden fremden Stoffen außer Fetten und Wasser dürfte wohl kaum in großem Maßstab vorkommen.

b) Die beim Schweinefett in Frage kommenden besonderen gesetzlichen Bestimmungen sind folgende:

1. Das Gesetz betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897. Nach dem § 1 dieses Gesetzes sind alle dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich aus Schweinefett besteht, als Kunstspeisefett zu bezeichnen. Ausgenommen hiervon sind unverfälschte Fette bestimmter Tier- und Pflanzenarten, welche unter den ihrem Ursprung entsprechenden Bezeichnungen in den Verkehr gebracht werden.

2. Das Gesetz betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900. Schweinefett und Kunstspeisefett fallen unter den Begriff „Fleisch" dieses Gesetzes (vergl. S. 571). Es gelten daher für beide α) das Verbot des Zusatzes der oben (S. 571) aufgeführten Frischhaltungsmittel und der künstlichen Färbung und β) die Ausführungsbestimmungen D zu diesem Gesetze hinsichtlich der Behandlung des in das Zollinland eingehenden Schweinefettes und Kunstspeisefettes (vergl. oben S. 571).

3. Untersuchungsverfahren. a) Die Probenahme und Untersuchung hinsichtlich der allgemeinen Zusammensetzung des Schweineschmalzes —

d. h. die Bestimmung des etwaigen Gehaltes an Wasser, Fett, Stickstoffsubstanz und Mineralstoffen — sowie die Bestimmung der freien Fettsäuren geschieht im allgemeinen wie bei der Butter (vergl. S. 548 u. 554).

Im besonderen sind darüber durch die amtliche Anweisung vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 noch folgende Vorschriften erlassen:

1. Bestimmung des Wassers. „Die Bestimmung des Wassers ist nur dann erforderlich, wenn beim Schmelzen der Schmalzprobe sich dessen Gegenwart zu erkennen gibt. Sie erfolgt dann in der gleichen Weise wie bei Butter."
2. Bestimmung der Mineralbestandteile. „10 g Schmalz werden geschmolzen und durch ein getrocknetes dichtes Filter von bekanntem geringen Aschengehalt filtriert. Man entfernt die größte Menge des Fettes von dem Filter durch Waschen mit entwässertem Äther, verascht alsdann das Filter und wägt die Asche."
3. Bestimmung des Fettes. „Man erhält den Fettgehalt des Schmalzes, indem man die Werte für den Gehalt an Wasser und Mineralbestandteilen von 100 abzieht." Selbstverständlich müssen auch etwa vorhandene größere Mengen fremder organischer Beimengungen bei der Berechnung des Fettgehaltes in Abzug gebracht werden.

b) Der Nachweis der Frischhaltungsmittel erfolgt nach der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschau-Gesetz vom 3. Juni 1900 (vergl. oben S. 550—554).

c) Der Nachweis fremder Farbstoffe in schweinefetthaltigen Fettzubereitungen erfolgt nach S. 562.

d) Nachweis von fremden Fetten. Zu diesen Untersuchungen darf nur das durch Schmelzen bei 50—60° und Filtration gewonnene vollkommen klare Fett verwendet werden.

α) Der Zusatz aller Pflanzenfette und -öle erfolgt am besten und zuverlässigsten durch die Phytosterin- bezw. Phytosterinacetat-Probe. Über die Ausführung dieser Proben vergl. S. 534—541.

Man verwendet am besten 50—100 g Fett; bei zu vermutendem höheren Gehalt an Pflanzenfetten reichen auch unter Umständen geringere Mengen hin; für die Phytosterin-Probe allein genügen meist 10—20 g Fett.

β) Als Vorprobe für den Nachweis einer Reihe von Pflanzenfetten kann die Bestimmung der Refraktometerzahl (vergl. S. 521) dienen; diese liegt bei reinen Schweinefetten in der Regel zwischen 48,5 und 51,5 bei 40°. Wollny hat für die refraktometrische Untersuchung des Schweinefettes ein Spezialthermometer anfertigen lassen; die Einrichtung desselben ist eine ähnliche wie die des Spezialthermometers für die Butteruntersuchung (vergl. S. 524).

γ) Für den Nachweis von Pflanzenölen hat beim Schweinefett die Welmanssche Reaktion[1]) mit Phosphormolybdänsäure eine gewisse Bedeutung. Sie wird nach der amtlichen Anweisung vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 wie folgt ausgeführt:

„1 g des geschmolzenen, klar filtrierten Schmalzes löst man in einem dickwandigen, mit Stöpsel verschließbaren Probierröhrchen in 5 ccm Chloroform, setzt 2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natrium und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt so kräftig wie möglich. Bei Abwesenheit von fetten Ölen bleibt das Gemisch gelb, bei deren Anwesenheit jedoch tritt eine Reduktion ein: die Mischung nimmt eine grünliche, bei bedeutenden Zusätzen eine smaragdgrüne Färbung an. Durch Vergleich mit reinem Schmalz läßt sich der Unterschied zwischen Gelb und Grün leichter

[1]) Pharm.-Ztg. 1891, **36**, 798 u. 1892, **37**, 7.

beobachten. Läßt man einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in 2 Schichten; die untere (Chloroform) erscheint wasserhell, während die obere grün gefärbt ist. Man vermeide niedere Temperaturen, damit sich das Fett nicht in festem Zustand wieder abscheidet. Macht man die saure Mischung mit Ammoniak alkalisch, so geht die grüne Farbe in Blau über, dessen Intensität der vorherigen Grünfärbung entspricht. Ein nur schwach blauer Schimmer ist unberücksichtigt zu lassen."

δ) Kokosfett und Palmkernfett enthaltendes Schweinefett erkennt man an der erhöhten Verseifungszahl (vergl. S. 526) und auch an der entsprechend erhöhten Reichert-Meißlschen Zahl (vergl. S. 527).

ε) Baumwollsamenöl (Kottonöl) und -stearin enthaltendes Schweinefett gibt die Halphensche Reaktion auf Baumwollsamenöl (vergl. S. 587).

ζ) Sesamöl enthaltendes Schweinefett gibt die Baudouinsche und Soltsiensche Reaktion (vergl. S. 586).

η) Erdnußöl enthaltendes Schweinefett erkennt man an einem Gehalt an Arachinsäure und Lignocerinsäure (vergl. S. 584).

ϑ) Der Nachweis von Rinds- und Hammeltalg bietet große Schwierigkeiten. Die Bestimmung der Jodzahl gibt zwar unter Umständen einen gewissen Anhalt für das Vorhandensein von Talg in Schweinefett; indes ist zu berücksichtigen, daß einerseits eine Erniedrigung der Jodzahl auch durch einen Zusatz von Kokosfett bedingt sein kann und andererseits bei gleichzeitigem Zusatz von Baumwollsamenöl die durch den Talgzusatz bedingte Erniedrigung der Jodzahl wieder ausgeglichen wird. Auch ist zu berücksichtigen, daß ein Gehalt des Schweinefettes an freien Fettsäuren eine Erniedrigung der Jodzahl bedingt.

H. W. Wiley[1]) hat zuerst vorgeschlagen, die Kristallform des „Stearins" zur Erkennung von Talg im Schweinefett zu verwenden. Dieses Verfahren hat durch die neuesten Untersuchungen von H. Kreis und A. Hafner,[2]) nach denen dieses „Stearin" beim Schweinefett aus Heptadekyldistearin, beim Rinds- und Hammeltalg dagegen aus Palmitodistearin besteht, eine wissenschaftliche Grundlage erhalten, indes bietet die Ausführung bis jetzt noch Schwierigkeiten.

A. Goske[3]) hat folgende Ausführungsweise vorgeschlagen:

1 g Schweineschmalz — nicht mehr — wird in 10 ccm Äther in einem Reagensglase gelöst, letzteres mit Baumwollepfropfen verschlossen und die Lösung bei 12—13° Zimmertemperatur der Kristallisation überlassen. Sobald sich Kristalle gebildet haben, wird die klare Lösung vorsichtig abgegossen, etwas farbloses Arachis- oder Kottonöl zugegeben und die ausgelesenen Kristalle bei 300-facher Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet.

Das „Stearin" aus etwa zugesetztem Talg kristallisiert in kleinen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die von einem Zentrum ausgehen und harte Kristalldrusen bilden. „Schmalzstearin" dagegen bildet zarte, lose zusammenhängende Büschel, die sich aus schräg abgeschnittenen Tafeln mit einem stumpfen Winkel von 115° zusammensetzen und oft bis 1/4 mm breit sind.

Das Verfahren ist aber unsicher und kann zu Täuschungen führen. Goske selbst führt an, daß das gewöhnliche Schweineschmalz sich anders verhält als Dampfschmalz. P. Soltsien,[4]) C. A. Neufeld[5]) und O. Hehner[6]) sprechen ebenfalls gegen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem, 1891, **30**, 510.
[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 641.
[3]) Chem.-Ztg. 1892, **16**, 1560, 1597 u. 1895, **19**, 1043.
[4]) Pharm.-Ztg. 1893, **38**, 634.
[5]) Archiv f. Hygiene 1893, **17**, 452.
[6]) Chem.-Ztg. 1894, **18**, 367.

Über weitere in dieser Richtung gemachte Vorschläge, insbesondere auch über die Bestimmung der Menge des ausgeschiedenen „Stearins" vergl. J. Lewkowitsch, „Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse", Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1905, **2**, 380—384.

Es empfiehlt sich daher für die Untersuchung des Schweinefettes auf Reinheit folgender Untersuchungsgang:

Man bestimmt von dem zu untersuchenden Schweinefett Refraktometerzahl und Verseifungszahl, nötigenfalls auch die Jodzahl, führt ferner auch die Halphensche Reaktion auf Baumwollsamenöl (S. 587), die Baudouinsche oder Soltsiensche Reaktion auf Sesamöl (S. 586) und die Welmanssche Reaktion auf Pflanzenöle (S. 575) aus. Ist alsdann

a) die Refraktometerzahl verhältnismäßig hoch und tritt eine der Farbenreaktionen positiv auf, oder ist die Refraktometerzahl niedrig und die Verseifungszahl hoch, oder endlich treten bei normalen Refraktometer- und Verseifungszahlen eine oder mehrere der Farbenreaktionen positiv ein, so prüft man mittels der Phytosterin- und Phytosterinacetat-Probe auf einen Zusatz von Pflanzenfetten aller Art;

b) die Verseifungszahl normal, sind dagegen die Refraktometerzahl und die Jodzahl sehr niedrig, so führt man nötigenfalls die Kristallisationsprobe auf „Talgstearin" aus.

4. Anhaltspunkte für die Beurteilung von Schweinefett.

a) Reines Schweinefett enthält nur Spuren von Wasser, Asche usw. Größere Mengen von Wasser, ferner Zusätze mineralischer Natur und organische Füllmittel außer Fett sind gleichfalls als Verfälschungen zu beanstanden.

b) Schweinefette, welche die Frischhaltungsmittel Borsäure, Formaldehyd usw. (vergl. oben S. 571) enthalten, sind auf Grund der Bestimmungen des Bundesrates vom 18. Februar 1902 zum „Fleischbeschau-Gesetz" vom 3. Juni 1900 zu beanstanden.

c) Der Zusatz fremder Fette zum Schweinefett ist als Verfälschung zu beanstanden. Alle dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fett nicht ausschließlich aus Schweinefett besteht, müssen nach dem Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 als „Kunstspeisefette" bezeichnet werden. Ausgenommen hiervon sind unverfälschte Fette bestimmter Tier- und Pflanzenarten, die unter einer ihrem Ursprung entsprechenden Bezeichnung in den Verkehr gebracht werden.

Bezüglich des Nachweises fremder Fette ist folgendes zu bemerken:

α) Ein Zusatz von Pflanzenfetten ist als bestimmt erwiesen anzusehen, wenn die Phytosterinacetat-Probe positiv ausfällt, d. h. wenn der korrigierte Schmelzpunkt der letzten Kristallisation 117° oder darüber beträgt.

Beispiele: A. Bömer[1]) fand für reine und mit Pflanzenfetten versetzte Schweinefette folgende Werte:

Korrigierter Schmelzpunkt der Acetate	Reines Schweinefett	Dasselbe Fett mit Zusatz von Baumwollsamenöl 1 %	Baumwollsamenöl 2 %	Erdnußöl 1 %	Erdnußöl 2 %
Dritte Kristallisation	114,3°	117,3°	122,0°	118,7°	121,0°
Vierte „	114,3°	117,3°	123,8°	120,5°	122,0°
Fünfte „	**114,6°**	118,4°	124,4°	121,0°	123,5°

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 1070.

A. Juckenack und R. Pasternack[1]) fanden für mit Kokosfett verfälschte Schweinefette, sowie für weiße Kunstspeisefette des Handels folgende Werte:

	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion (Schweinefett-Skala)	Jodzahl	Phytosterinacetat-Probe (korrig. Schmelzp. der 5. Kristallisation)
1. Schweinefette	2,53	204,65	— 2,1	55,60	**119,5°**
2. Schweinefette	2,55	205,79	— 2,6	52,52	**118,8°**
3. Schweinefette	4,65	219,55	— 5,4	42,18	**119,4°**
4. Kunstspeisefette	0,93	197,40	+ 3,3	81,36	**127,0°**
5. Kunstspeisefette	1,60	199,60	+ 4,1	84,09	**123,0°**

Früher hat man den Nachweis von Verfälschungen des Schweinefettes vorwiegend durch die Bestimmung der Jodzahl und der Refraktometerzahl sowie verschiedene Farbenreaktionen zu erbringen gesucht. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß im Handel reine Schweinefette mit weit höheren Jodzahlen vorkommen, als man früher angenommen hat. — W. D. Richardson[2]) fand für das Bauchschmalz (Leaf lard) des im Südwesten der Union gehaltenen sog. Eichelmastschweines vom Markte in St. Louis sogar die Jodzahlen 78,8 bis 82,0 und für das Rückenschmalz dieser Tiere die Jodzahlen 81,5 bis 84,7 —; andererseits kann die Jodzahl eines mit Baumwollsamenöl verfälschten Schweinefettes ja auch leicht durch Zusatz von Talg, Preßtalg, Kokosfett wieder herabgedrückt werden. Zwar kann unter diesen Umständen die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren unter Umständen einen besseren Anhaltspunkt gewähren, als die Jodzahl des Fettes selbst, allein auch sie schwankt in beträchtlich weiten Grenzen (92—115,5)[3]) und dazu kommt noch, daß ihre Bestimmung mit verhältnismäßig großen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Auch die verschiedenen Farbenreaktionen auf das neben Kokosfett vorwiegend zur Verfälschung dienende Baumwollsamenöl (Bechi, Halphen usw.) haben nur einen bedingten Wert; einmal, weil der diese Reaktionen verursachende Körper durch die Fütterung der Tiere mit Baumwollsamenmehl in das Körperfett übergehen kann, so daß also auch reine Schweinefette die betr. Reaktionen zeigen können; sodann, weil durch entsprechende Behandlung des Baumwollsamenöles diesem die Reaktionsfähigkeit auf die betr. Reagenzien genommen werden kann. Andererseits sind namentlich die Bechische und Welmanssche Reaktion noch in der Richtung unsicher, als sie auch durch nachträglich in das Fett hineingekommene Stoffe (Zwiebeln usw.) verursacht werden können. Aus allen diesen Gründen kommt den hier in Frage kommenden Reaktionen auf Baumwollsamenöl (Bechi, Halphen, Gantter, Welmans) keine entscheidende Bedeutung zu. Sie sind dagegen sehr geeignete Vorproben und in dieser Hinsicht hat auch die Welmanssche Reaktion bei Schweinefett einige Bedeutung. Auch haben die Farbenreaktionen in der Richtung eine gewisse Bedeutung, als sie bei positivem Ausfall der Phytosterinacetat-Probe einen Anhalt dafür geben, welches Planzenöl zugesetzt ist.

β) Ein Zusatz von Kokosfett oder von Palmkernfett — welches sich ähnlich verhält — wird erwiesen[4]) durch eine erhöhte Verseifungszahl (etwa über 200); gleichzeitig werden Jodzahl und Refraktometerzahl, sofern neben dem Kokosfett nicht gleichzeitig noch ein Pflanzenöl (Baumwollsamenöl usw.) vorhanden ist, wesentlich erniedrigt.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 193. Die Kunstspeisefette gaben positive Halphensche Reaktion.

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 1904, **26**, 372; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 45.

[3]) Vergl. J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1905, **2**, 369.

[4]) F. Morrschöck hat kürzlich ein weiteres Verfahren zum Nachweise von Kokosfett in Schweinefett veröffentlicht. — Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 586.

γ) Bezüglich des Nachweises von Talg im Schweinefett ist folgendes zu bemerken: Als unterste Grenze ist für Schweinefett nach C. A. Neufeld die Jodzahl 46 anzunehmen. Schweinefette, welche eine unter diesen Wert fallende Jodzahl besitzen, sind, sofern Kokosfett und Palmkernfett sowie größere Mengen freier Fettsäuren nicht vorhanden sind, in der Regel als mit Talg verfälscht anzusehen. Rindstalg hat nämlich die Jodzahlen 35,6—40,0 und Rindspreßtalg bis zu 17—20 herab.

Bezüglich der Verwendbarkeit der Kristallisation des „Talgstearins" aus ätherischer Lösung sei auf das oben (S. 576) Gesagte verwiesen.

d) Stark ranzige und sonstwie ungenießbare Schweinefette sind als verdorben zu beanstanden.

e) Durch die Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschau-Gesetz vom 3. Juni 1900 sind besondere Bestimmungen für die Beurteilung des in das Zollinland eingehenden Schweinefettes und Kunstspeisefettes festgelegt (vergl. S. 571).

f) Das Färben Schweinefett enthaltender Fettgemische ist auf Grund der §§ 4 und 21 des Fleischbeschau-Gesetzes vom 3. Juni 1900 und des Bundesratsbeschlusses vom 18. Februar 1902 verboten (vergl. S. 571). — Beim Schweinefett selbst und beim sog. weißen Kunstspeisefett kommt natürlich ein Färben kaum in Frage.

g) Der Zusatz von Frischhaltungsmitteln wie Borsäure, Formaldehyd usw. (vergl. oben S. 571) zu Schweinefett enthaltenden Fettgemischen (Kunstspeisefetten) ist auf Grund der vorstehend unter f aufgeführten Paragraphen des Fleischbeschau-Gesetzes verboten.

IV. Rindsfett und Hammelfett.

a) Herstellung und Zusammensetzung. 1. Rindsfett (Rinderfett, Rindstalg, Rindertalg) findet teils als solches im Haushalte für Kochzwecke Verwendung (Nierenfett), der größte Teil des Rindstalgs aber wird noch besonders raffiniert; hierfür wird das Eingeweidefett (Bandelfett), Herzfett, Lungenfett, Stichfett (d. i. Fett der Halsteile), Taschenfett (Fett der Genitalgegend) und Netzfett verarbeitet. Durch Ausschmelzen bei 60 bis 65° und Abgießen von den Verunreinigungen wird der Talg raffiniert (premier jus). Sodann läßt man das Fett bei etwa 30° kristallisieren und preßt bei dieser Temperatur aus. Der Rückstand (Preßtalg) dient zur Kerzenfabrikation und zur Herstellung von Kunstspeisefetten, während das abgepreßte Fett (Oleomargarin) vorzugsweise zur Herstellung von Margarine verwendet wird.

2. Hammelfett (Hammeltalg). Das Fett von Hammeln, Schafen und Ziegen findet als Speisefett weniger Verwendung als das Rindsfett; es dient hauptsächlich zu technischen Zwecken.

Rindsfett und Hammelfett sind sich in ihrer chemischen Zusammensetzung so sehr ähnlich, daß ein Nachweis des einen im anderen nicht möglich ist; sie bestehen vorwiegend aus Triglyzeriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. W. Hansen[1]) sowie H. Kreis und A. Hafner[2]) fanden in beiden Talgsorten verschiedene, gemischte Triglyzeride.

b) Untersuchung des Rinds- und Hammelfettes. Die Untersuchungsverfahren sind im allgemeinen dieselben wie für Butter, Butterfett und Schweinefett, die in sinngemäßer Weise anzuwenden sind.

---

[1]) Archiv f. Hygiene 1902, 42, 1.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 641.

Zolltechnische Unterscheidung des Talges, der schmalzartigen Fette[1]) und des Stearins. Hierzu dient in erster Linie die von den Zollämtern vorzunehmende Feststellung des Erstarrungspunktes nach dem Finkenerschen Verfahren (vergl. oben S. 519). Liegt der ermittelte Erstarrungspunkt unter 30, so sind sie als schmalzartige Fette, liegt er zwischen 30 und 45, so sind sie als Talge, und liegt er über 45°, so sind sie als Kerzenstoffe zu behandeln.

„Bestehen über die Richtigkeit der Ermittelungen nach dem Verfahren der Prüfung des Fettes in bezug auf den Erstarrungspunkt Zweifel oder Meinungsverschiedenheiten, so ist durch einen Chemiker die Jodzahl des Fettes zu bestimmen."

Zu dem Zwecke bringt man etwa 0,35—0,45 g des fraglichen Fettes (genau gewogen) in eine 500—700 ccm fassende, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 ccm Chloroform und setzt 20 ccm Hüblsche Jodlösung, die 30—36 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschließt die Flasche gut, läßt sie 2 Stunden unter öfterem Umschwenken bei 15—20° stehen und titriert dann, nachdem man noch 20 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuß mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück. — Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauch unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen Mengenverhältnissen zu kontrollieren. Ist sie schwächer, als oben vorgeschrieben ist, so hat man entsprechend mehr zu nehmen.

Liegt die ermittelte Jodzahl zwischen 30 und 42, so ist das Fett als Talg anzusprechen, bei Abweichungen von diesen Zahlen aber nach Maßgabe des gefundenen Erstarrungspunktes entweder als Kerzenstoff oder als schmalzartiges Fett zu behandeln.

Die schmalzartigen Fette zeigen höhere Jodzahlen als 42, die Kerzenstoffe dagegen niedrigere als 30.

Wenn die vorbezeichneten Untersuchungsverfahren sich nicht so weit ergänzen, daß eine endgültige Entscheidung getroffen werden kann, oder wenn es sich um die Unterscheidung des Stearins von dem sog. Preßtalge handelt, d. i. den im wesentlichen aus Neutralfetten bestehenden, durch das Auspressen von tierischen Fetten bei niederer oder höherer Temperatur gewonnenen Preßrückständen von nicht schmalzartiger Konsistenz, welche nicht mehr als 5 % freie Fettsäure enthalten und in der Regel einen Erstarrungspunkt über 50° zeigen, so hat der mit der Sache befaßte Chemiker eine Untersuchung der Durchschnittsprobe auf ihren Gehalt an Fettsäure im Wege des Titrierverfahrens vorzunehmen. Wird bei der Titration in der Warenprobe ein Gehalt von mehr als 30, in Proben von Preßtalg ein Gehalt von mehr als 5 % freier Fettsäure ermittelt, so ist die betreffende Ware als Kerzenstoff anzusehen."

c) Gesetzliche Bestimmungen betr. Talg, Oleomargarin, Preßtalg usw. und sonstige Beurteilung. 1. Talg, Oleomargarin, Preßtalg usw. und solche Fette enthaltende Gemische fallen unter die Bestimmungen des Gesetzes betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900. Es ist daher auf Grund des Beschlusses des Bundesrates vom 18. Februar 1902 verboten:

α) denselben die oben S. 571 aufgeführten Frischhaltungsmittel (Borsäure, Formaldehyd usw.) zuzusetzen,

β) dieselben zu färben; hiervon ist jedoch ausgenommen die Gelbfärbung der Margarine.

2. Durch die Ausführungsbestimmungen D zum genannten Gesetze sind besondere Bestimmungen für die Beurteilung der in das Zollinland eingehenden Talgfette festgelegt (vergl. S. 571).

3. Werden Talge, Oleomargarin und diese enthaltende Fettgemische in einer der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitung in den Handel gebracht, so dürfen sie gelb gefärbt werden; sie müssen aber dann den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl haben (vergl. S. 570).

[1]) Ausgenommen sind hiervon die Schmalze von Schweinen und Gänsen.

4. Im übrigen sind hinsichtlich der Vermischung des Talges, Oleomargarins usw. mit minderwertigen Fetten, Wasser und dergl., des Verkaufs von verdorbenen Fetten usw. die Beurteilungsgrundsätze für Schweinefett in sinngemäßer Anwendung zutreffend.

V. Gänsefett.

a) Das Eingeweide- und Brustfett der Gänse wird in vielen Haushaltungen wegen seines angenehmen Geschmackes als Speisefett verwendet und ist auch vielfach im Handel verbreitet. Es ist durchscheinend, weiß bis blaßgelb und von körniger Konsistenz. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes erhält es für seine Verwendung als Streichfett im Haushalte vielfach einen Zusatz von Schweinefett.

b) Die Untersuchungsverfahren des Gänsefettes sind dieselben wie für Schweinefett. Ein Nachweis geringer Zusätze von Schweinefett zum Gänsefett ist nach den bis jetzt bekannten Untersuchungsverfahren nicht zu erbringen.

c) Das Gänsefett fällt unter die Bestimmungen des Gesetzes betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni; es ist daher der Zusatz der Frischhaltungsmittel (Borsäure, Formaldehyd usw., vergl. S. 571) und ein solcher von Farbstoffen — sofern sie beim Gänsefett überhaupt Anwendung finden sollten — verboten.

d) Im übrigen sind hinsichlich der Beurteilung des Gänsefettes die für Schweinefett maßgebenden Grundsätze in sinngemäßer Weise zugrunde zu legen. Außerdem ist ein Zusatz von Schweinefett zum Gänsefett, sofern er nicht hinreichend deklariert wird, als eine Verfälschung des Gänsefettes anzusehen.

VI. Pflanzliche Speisefette und -öle.

Unter den pflanzlichen Ölen kommt vorwiegend Olivenöl als das am meisten geschätzte Speiseöl hier in Betracht; ferner aber finden als Speiseöl auch Erdnußöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl, Mohnöl, Rüb- (Raps-) Öl, Bucheckernöl und andere vielfache Verwendung. Von festen pflanzlichen Fetten dient vorwiegend das Kokosfett zur menschlichen Ernährung.

Probenentnahme und Vorbereitung der Öle zur Untersuchung. „Aus dem gut durchmischten Ölvorrate sind mindestens 100 g Öl zu entnehmen; die Ölproben sind in reinen, trockenen Glasflaschen, die mit Kork oder eingeriebenen Glasstöpseln verschließbar sind, aufzubewahren und zu versenden. Falls die Öle ungelöste Bestandteile enthalten, sind sie zu erwärmen und, wenn sie dann nicht vollkommen klar sind, durch ein trockenes Filter zu filtrieren.“ (Amtliche Anweisung vom 1. April 1898.)

Anhaltspunkte für die Beurteilung. 1. Die Identifizierung einzelner der nachstehend beschriebenen Fette und Öle, soweit sie nicht durch besonders kennzeichnende Reaktionen und Eigenschaften ausgezeichnet sind, sowie der Nachweis von Verfälschungen sind nicht immer mit vollkommener Sicherheit möglich. Bezüglich der Farbenreaktionen sei nochmals hervorgehoben, daß sie nur als maßgebend angesehen werden können, wenn sie unter strengster Einhaltung aller Vorschriften in ausgeprägter, jeden Zweifel ausschließender Deutlichkeit auftreten. Die einzelnen Zahlen (Konstanten) der verschiedenen Fette und Öle sind aus der Tabelle (S. 542—545) zu ersehen, in die auch noch einzelne hier nicht besprochene Fette Aufnahme gefunden haben, die möglicherweise bei der Beurteilung eines Fettes in Betracht kommen können.

2. Gegen die Verwendung dieser Fette und Öle, von denen das Olivenöl am meisten geschätzt wird, für die menschliche Ernährung ist nichts einzuwenden, falls dieselben als das bezeichnet werden, was sie sind. Es ist aber als eine Verfälschung anzusehen, wenn z. B. ein Sesamöl usw., welches als rein oder einfach als solches verkauft wird, mit Baumwollsamenöl versetzt ist oder dergl.

Selbstverständlich sind alle für den menschlichen Genuß dienenden Öle, auch wenn sie nur als Speiseöle bezeichnet sind, als verfälscht zu erklären, wenn sie Zusätze von Harzöl oder Mineral- (Paraffin-) Ölen erfahren haben.

3. Bei frisch gepreßten Speiseölen ist der durchschnittliche Gehalt an freien Fettsäuren im allgemeinen etwas höher als bei den tierischen Fetten. Den niedrigsten Säuregrad hat in der Regel das Baumwollsamenöl, da es meist mit Alkali entsäuert und gereinigt wird. Der Säuregehalt kann höchstens für die Gütebeurteilung der Speiseöle von Wert sein, nicht aber, sofern er sich in mäßigen Grenzen bewegt, für die Frage des Verdorbenseins.

1. Olivenöl.

a) Bestandteile, Gewinnung und Verfälschungen. Das Olivenöl (Baumöl) wird aus dem Fruchtfleische des Ölbaumes (Olea europaea *L.*) durch Auspressen (Speiseöle) und darauffolgendes Ausziehen gewonnen. Die feinsten Sorten heißen Jungfernöl, Provenceröl und Aixeröl.

Das Olivenöl enthält sehr wechselnde Mengen (2—25 %) fester Fettsäuren, die neben geringen Mengen Arachinsäure aus Palmitinsäure bestehen. An flüssigen Fettsäuren sind vorwiegend Ölsäure, daneben aber auch mehr oder minder geringe Mengen Linolsäure vorhanden. Holde und Stange[1]) fanden im Olivenöl das gemischte Glyzerid Oleodimargarin. Der unverseifbare Anteil des Olivenöles enthält ebenso wie alle anderen Pflanzenfette Phytosterin, doch ist seine Menge nur gering. Olivenöl trübt sich im allgemeinen bei etwa 2—4° und scheidet bei etwa — 6° ein festes Produckt („Stearin") aus.

Das Olivenöl ist vielfachen Verfälschungen mit anderen Pflanzenölen ausgesetzt; so dienen namentlich Sesamöl, Erdnußöl, Baumwollsamenöl, Rüböl, ferner auch, aber seltener, trocknende Öle wie Mohnöl, Leinöl zur Verfälschung des Olivenöles und namentlich des sogenannten „Baumöles" des Handels; vereinzelt ist ein Zusatz von Mineralöl beobachtet worden. Ebenfalls vereinzelt ist im Handel als „Malagaöl" ein mit Grünspan gefärbtes Olivenöl beobachtet worden.

b) Untersuchungsverfahren und Beurteilung. 1. Von allen Untersuchungsverfahren ist die Bestimmung der Jodzahl das genaueste und zuverlässigste zur Erkennung der hier in Betracht kommenden Verfälschungsmittel.

Die Jodzahl des reinen Olivenöls schwankt im allgemeinen zwischen 79,5 und 85,0. Da die zur Verfälschung dienenden Öle mehr oder minder erheblich höhere Jodzahlen haben, so zeigen verfälschte Olivenöle auch eine mehr oder minder erhöhte Jodzahl. Es kommen aber auch unzweifelhaft echte Olivenöle mit Jodzahlen bis 88 vor und ausnahmsweise sind zwei reine Öle mit den Jodzahlen 92,8 und 93,67 gefunden worden.

In zweifelhaften Fällen kann die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren gute Dienste leisten, die bei reinen Olivenölen zwischen 92,8—104,2 schwankend gefunden wurden, während sie bei Erdnußöl 105—129, bei Sesamöl 129—140 und bei Baumwollsamenöl 142—152 beträgt.

2. Die Art des zur Verfälschung eines fraglichen Olivenöles verwendeten Öles wird aus den für die einzelnen in Frage kommenden Öle kennzeichnenden (meist Farben-) Reaktionen erkannt.

a) Sesamöl. Mit Sesamöl versetztes Olivenöl gibt die Baudouinsche Furfurolreaktion (S. 586) und die Soltsiensche Zinnchlorürreaktion (S. 586).

Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß auch manche reinen Olivenöle bei der Baudouinschen Reaktion schwache Färbungen geben. In solchen Fällen empfiehlt sich

[1]) Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1901, **34**, 2406.

nach Milliau die Verwendung der bei 105° getrockneten (nicht mit Wasser gewaschenen) Fettsäuren und nach Tortelli und Ruggeri[1]) die der flüssigen Fettsäuren.

b) Erdnußöl (Arachisöl). Der Nachweis dieses Öles wird durch den Nachweis bezw. — da Spuren von Arachinsäure auch in Olivenöl vorkommen sollen — die quantitative Bestimmung der Arachinsäure und Lignocerinsäure (S. 584) geführt.

c) Baumwollsamenöl (Cottonöl). Dieses Öl wird mittels der Halphenschen Reaktion (S. 587) nachgewiesen. Da es indes möglich ist, durch geeignete Behandlung den diese Reaktion des Baumwollsamenöles verursachenden Körper zu entfernen, so kann man sich in Fällen, wo dies anzunehmen ist, zum Nachweise des Baumwollsamenöles der Salpetersäure-Reaktion (S. 587) bedienen.

d) Rüböl. Größere Mengen dieses Öles lassen sich unter Umständen an der Erniedrigung der Verseifungszahl erkennen.

e) Mohnöl, Hanföl, Leinöl und sonstige trocknende Öle erkennt man durch die beträchtliche Erhöhung der Jodzahl bei Abwesenheit der unter a—d genannten Öle.

f) Mineralöl. Man findet seine Menge durch Bestimmung des Unverseifbaren des Öles, wobei zu berücksichtigen ist, daß reine Olivenöle selbst etwa 0,5 bis 1,5 % Unverseifbares enthalten. Man verfährt zur Bestimmung des Unverseifbaren wie folgt:

10 g Öl werden mit 5 g Kalihydrat und 50 ccm Alkohol verseift, die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Petroleumäther, welcher keine über 80° siedende Bestandteile enthält, ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand gewogen und zweckmäßig nochmals in gleicher Weise behandelt.

Oder die verseifte Masse wird vom Alkohol befreit, in einer Porzellanschale nach Zusatz von Sand vollständig eingetrocknet, der trockne Rückstand in eine Papierkapsel gebracht und im Soxhletschen Extraktionsapparat mit obigem Petroleumäther erschöpft.

3. Außerdem kann unter Umständen auch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren, sowie des Brechungsexponenten durch das Refraktometer zur Erkennung von gröberen Verfälschungen dienen. Letztere Probe ist namentlich als Vorprobe bei Massenuntersuchungen mit Vorteil verwendbar.

4. Kupfer wird in grüngefärbten Ölen durch Verbrennen einer größeren Menge derselben in einem Porzellantiegel und Untersuchung des Rückstandes in bekannter Weise nachgewiesen.

Man kann nach H. Fresenius und A. Schattenfroh[2]) das Kupfer im Olivenöl auch in der Weise quantitativ bestimmen, daß man eine abgewogene Menge Öl in der 3-fachen Menge Äther löst, in einem Scheidetrichter mit verdünnter Salpetersäure kräftig durchschüttelt, die saure Lösung abfließen läßt und 3-mal, das 1. Mal mit Säure, das 2. und 3. Mal mit Wasser behufs Auswaschens nachschüttelt, die abgezogenen Flüssigkeiten zur Trockne verdampft, glüht, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, in diese Lösung Schwefelwasserstoff leitet und das ausgeschiedene Schwefelkupfer nach dem Filtrieren, Auswaschen und Glühen als Kupferoxyd wägt.

Kupferhaltige Öle sind als verfälscht zu beanstanden.

2. Erdnußöl (Arachisöl).

Erdnußöl ist das Öl der Samen der Erdnuß (Arachis hypogaea *L.*). Es ist vor allen anderen Speisefetten und Ölen durch seinen Gehalt an Arachinsäure und Lignocerin-

[1]) Chem.-Ztg. 1898, 22, 600.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, **34**, 381.

säure ausgezeichnet, die sich in ihm in Mengen von etwa 5 % finden, während Arachinsäure in anderen Ölen (Olivenöl, Rüböl) nur spurenweise[1]) vorkommen soll.

Der Nachweis und die Bestimmung der Arachinsäure (und Lignocerinsäure) geschieht nach dem von Tortelli und Ruggeri[2]) abgeänderten Verfahren von A. Rénard[3]) in folgender Weise:

20 g Öl werden in einem Kolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge (120 g Kalihydrat + 1000 ccm Alkohol von 90°) unter Aufsatz eines als Rückflußkühler dienenden 70 cm langen, gebogenen Glasrohres auf dem siedenden Wasserbade verseift; darauf setzt man 3 Tropfen Phenolphthalein hinzu und neutralisiert mit 10 %-iger Essigsäure. Diese Seifenlösung gießt man in dünnem Strahle in eine in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben befindliche siedendheiße Lösung von 200 ccm 10 %-iger Bleiacetatlösung und 100 ccm Wasser, wobei man die Flüssigkeit fortwährend gut schüttelt. Darauf kühlt man den Erlenmeyer-Kolben unter häufigem Umschütteln unter der Wasserleitung 10 Minuten lang ab, wobei sich die Bleiseife an den Wandungen und auf dem Boden des Kolbens festsetzt und die Flüssigkeit klar wird; letztere gießt man ab und wäscht die Bleiseifen noch 3-mal nacheinander mit je etwa 200 ccm heißem Wasser (70—80°) und kühlt jedesmal wieder ab. Die wenigen noch der Bleiseife anhaftenden Wassertropfen tupft man mit Filtrierpapier ab und gibt darauf zu der Seife 220 ccm frisch destillierten Äther, mit welchem man unter Umschütteln den größten Teil der Bleiseifen von den Wandungen entfernt. Darauf erwärmt man 20 Minuten lang unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler und kühlt den Kolben etwa 1/2 Stunde lang unter der Wasserleitung ab. Man dekantiert die Ätherlösung vorsichtig ab, wiederholt die Erwärmung des Rückstandes im Kolben mit 100 ccm Äther und kühlt abermals in obiger Weise ab. Darauf dekantiert man die Ätherlösung durch dasselbe Filter, bringt schließlich den ganzen Rückstand auf das Filter und wäscht mit Äther so lange aus, bis das Filtrat keinen Rückstand mehr hinterläßt. Alsdann durchbohrt man das auf einen Scheidetrichter gesetzte Filter und spült seinen ganzen Inhalt mit etwa 220 ccm Äther in den Scheidetrichter. Darauf setzt man 150 ccm 20 %-ige Salzsäure hinzu, schüttelt stark durch, läßt absitzen und die Salzsäure mit dem ausgeschiedenen Bleichlorid abfließen; die ätherische Fettsäurenlösung schüttelt man noch zweimal mit je 150 ccm Wasser, filtriert sie durch ein kleines Filter in einen Erlenmeyer-Kolben, wäscht Kolben und Filter mit kleinen Mengen Äther nach und destilliert alsdann den Äther ab.

Der Rückstand, der aus den gesättigten Fettsäuren des Öles besteht, wird unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure mit 100 ccm 90 %-igem Alkohol unter Verwendung eines Glasrohres als Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis ungefähr 60° erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich alsdann bei Gegenwart von Arachisöl zunächst sehr feine Nadeln von Lignocerinsäure und darauf perlmutterglänzende Blättchen von Arachinsäure ab.[4]) Nach etwa 3-stündigem Stehen bei 15—20° sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wobei man die durchfiltrierte Flüssigkeit

[1]) L. Archbutt (Journ. Soc. chem. Indust. 1898, **17**, 1009) fand in reinem Rapsöl bis zu 1,4 % und in Senföl 1,8 % Arachinsäure.

[2]) Chem.-Ztg. 1898, **22**, 600.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1873, **12**, 231.

[4]) Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl scheiden sich auch die festen Fettsäuren dieses Öles mit ab.

dazu verwendet, um den gesamten Niederschlag auf das Filter zu bringen. Filter mit Niederschlag wäscht man dreimal mit je 10 ccm 90 %-igem und dann mehrmals mit 70 %-igem Alkokol aus. Den Rückstand löst man mit siedendem absol. Alkohol vom Filter in einen Erlenmeyer-Kolben, destilliert den Alkohol ab und löst den Rückstand wiederum in 100 ccm 90 %-igem Alkohol; darauf verfährt man nochmals in genau derselben Weise wie vorher. Schließlich löst man die Fettsäuren wiederum in absol. Alkohol, verdunstet den Alkohol, trocknet den Rückstand 1 Stunde lang bei 100° und wägt ihn. Hierauf wird der Schmelzpunkt der Fettsäuren im Kapillarrohr bestimmt, der in der Regel bei 74—75,5° gefunden wird.

Behufs Berechnung des Gehaltes an Erdnußöl in einem Ölgemische ist zu berücksichtigen, daß die Erdnußöle 4,30—5,40 %, im Mittel etwa 4,80 % des wie vorstehend gewonnenen Fettsäurengemisches (Arachinsäure + Lignocerinsäure) enthalten und daß die Löslichkeit des letzteren in 90 %-igem Alkohol — in 70 %-igem Alkohol ist es unlöslich — folgende ist:

Menge des Fettsäuren-Gemisches von 74—75,5°	100 ccm 90 %-igen Alkohols lösen bei		
	15°	17,5°	20°
a) bis 0,11 g	0,033 g	0,040 g	0,045 g.
b) 0,17—0,47 g	0,050 „	0,060 „	0,070 „
c) 0,50—2,70 „	0,070 „	0,080 „	0,090 „

Man erhält daher den Gehalt der angewendeten 20 g des betr. Öles an Erdnußöl, indem man zu der gefundenen Fettsäurenmenge die Korrektur für die in dem verwendeten 90 %-igen Alkohol in Lösung gebliebene Fettsäurenmenge hinzuaddiert und durch 0,048 dividiert.

Die Ergebnisse dieser Berechnung des Gehaltes an Erdnußöl sind nur annähernde. 5 % sollen indeß nach Tortelli und Ruggeri in Olivenöl noch bestimmbar sein. Man kann die Empfindlichkeit des Verfahrens erhöhen, wenn man bei geringen Ausscheidungen nur jedesmal 50 ccm 90 %-igen Alkohol zur Kristallisation verwendet oder größere Mengen des betr. Öles in Arbeit nimmt.

Um zu entscheiden, ob man tatsächlich Arachinsäure oder Lignocerinsäure vor sich hat, bestimmt man den Schmelzpunkt der Fettsäuren; dieser beträgt bei:

Palmitinsäure	Stearinsäure	Arachinsäure	Lignocerinsäure
62,6°	70,0—71,5°	77°	80,5°.

Die Jodzahl des Erdnußöles ist bis jetzt zwischen 83,3—105,0 gefunden worden, sie liegt in der Regel zwischen 85 und 102.

Zu berücksichtigen ist noch, daß in Fabriken, die Erdnußöl und Sesamöl mit denselben Maschinen und Preßtüchern herstellen, bei Erdnußölen häufiger die sehr empfindliche Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl (S. 586) auftritt, während die Soltsiensche Zinnchlorürreaktion (S. 586) in solchen Fällen, wenn es sich um bei ordnungmäßigen Betrieben gewonnene Öle handelt, nicht einzutreten pflegt.[1])

3. Sesamöl.

Sesamöl ist das Öl der Samen von Sesamum orientale und S. indicum. Es enthält außer Phytosterin in dem Unverseifbaren (0,95—1,32 %) zwei wohl gekennzeichnete Körper, von denen der eine, das Sesamin, schön kristallisierende, bei 123° schmelzende Nadeln bildet und die verhältnismäßig hohe Rechtsdrehung des Öles (vergl. S. 525) verursacht, während der zweite, ein Öl, das H. Kreis[2]) für einen

[1]) Vergl. A. J. J. Wijs in Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 1150 u. G. Fendler ebenda 1903, 6, 411.

[2]) Chem.-Ztg. 1903, 27, 1030.

phenolartigen Körper hält, dem er den Namen Sesamol gibt, die Ursache der Rotfärbung mit Furfurol ist.

Das Sesamöl ist gekennzeichnet durch die beiden folgenden Farbenreaktionen, von denen die erstere die empfindlichere[1]) ist.

a) Reaktion mit Furfurol und Salzsäure nach Baudouin in der Verbesserung von V. Villavechia und G. Fabris:[2]) Man verfährt nach letzteren nach einem der beiden folgenden Verfahren,[3]) zu denen man eine farblose Lösung von 2 g Furfurol in 100 ccm Alkohol verwendet:

α) In einem Probierglase oder besser in einem kleinen Meßzylinder oder zylindrischen Scheidetrichter gibt man zu 0,1 ccm Furfurollösung 10 ccm Öl, dann 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19, schüttelt das Ganze $^1/_2$ Minute lang und überläßt die Mischung sich selbst. Bei Gegenwart von Sesamöl ist die am Boden sich abscheidende Salzsäure deutlich karmoisinrot; im anderen Falle bleibt sie farblos oder nimmt höchstens eine schmutziggelbe Farbe an.

β) Oder man verwendet nur 1 ccm konzentrierter Salzsäure und setzt nach dem Schütteln 10 ccm Chloroform hinzu, alsdann ist bei Gegenwart von Sesamöl die sich an der Oberfläche abscheidende Salzsäure karmoisinrot gefärbt.

b) Reaktion mit Zinnchlorür (Bettendorfs Reagens) nach Soltsien[4]): Zu 2—3 Volumteilen des zu untersuchenden Öles (oder geschmolzenen Fettes) wird 1 Volumen mit Salzsäure versetzter Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens) gesetzt und das Öl so lange kräftig damit geschüttelt, bis eine Emulsion entstanden ist; darauf setzt man das Reagensglas in ein heißes Wasserbad. Die sich dann schnell absetzende Zinnchlorürlösung hat bei Gegenwart von Sesamöl eine hellhimbeerrote bis dunkelweinrote Färbung. Bei einem sehr geringen Gehalte an Sesamöl kann nach wiederholtem Schütteln die anfängliche Färbung wieder verblassen.

Zur Herstellung von Bettendorfs Reagens werden 5 Teile kristall. Zinnchlorür mit 1 Teil Salzsäure zu einem Brei angerührt und letzterer vollständig mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Die so erhaltene Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert. Man bewahrt sie am besten in kleinen, mit Glasstopfen verschlossenen, möglichst gefüllten Flaschen auf.

Die Jodzahl des Sesamöles ist bis jetzt zwischen 103—116,8 gefunden; sie liegt in der Regel zwischen 105—115.

4. Baumwollsamenöl (Kottonöl).

Baumwollsamenöl ist das Öl der Samen verschiedener Arten der Baumwollstaude (Gossypium).

Da das Öl verhältnismäßig leicht „Stearin" abscheidet und fest wird, so entfernt man vielfach einen Teil des Stearins durch „Demargarinisieren" und erhält so das Baumwollstearin (Kottonstearin) sowie das sog. „Winteröl" im Gegensatz zu dem nicht demargarinisierten sog. „Sommeröl". Das Baumwollsamenöl ist das billigste der zur menschlichen Ernährung dienenden Öle und dient daher vielfach zur Verfälschung der sonstigen Öle und Fette. In großen Mengen wird es zur Herstellung von Margarine und Kunstspeisefett verwendet und in neuerer Zeit

---

[1]) Vergl. oben S. 585 über die Furfurolreaktion bei Erdnußölen.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 505.

[3]) Vergl. auch die Vorschrift in der Verordnung des Bundesrats vom 27. August 1897 und der amtlichen „Anweisung" vom 1. April 1898 zum Gesetz betr. den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 (oben S. 556 u. 571).

[4]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1897, **3**, 63.

kommt es auch unter der Bezeichnung „Salatöl, Tafelöl, Butteröl usw." als Speiseöl in den Handel.

Das Öl ist gekennzeichnet durch die Halphensche Reaktion, welche nach der Anlage d zu den Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschau-Gesetz vom 3. Juni 1900 wie folgt ausgeführt wird:

„5 ccm Fett werden mit der gleichen Raummenge Amylalkohol und 5 ccm einer 1 %-igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten, mit Korkverschluß und weitem Steigrohre versehenen Reagensglas etwa 1/4 Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Tritt eine Färbung nicht ein, so setzt man nochmals 5 ccm der Schwefellösung zu und erhitzt von neuem 1/4 Stunde lang." Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl tritt eine deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit ein.

Zu beachten ist, daß der die Halphensche Reaktion verursachende Körper durch Erhitzen und sonstige Behandlung des Baumwollsamenöles mehr oder minder vollständig zerstört werden kann,[1]) und daß ferner in Butter, Schweinefett und Rinderfett bei Fütterung der Tiere mit Baumwollsamenmehl die Halphensche Reaktion eintreten kann, ohne daß den Fetten Baumwollsamenöl beigemischt ist.

Nach J. Lewkowitsch[2]) geben die Mehrzahl der Baumwollsamenöle, auch wenn in ihnen durch Erhitzen der die Halphensche Reaktion gebende Körper zerstört ist, eine positive Reaktion mit Salpetersäure (Hauchecornesche Reaktion). Dieselbe wird nach Lewkowitsch am besten in folgender Weise ausgeführt:

Einige ccm Öl werden mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,375 durchgeschüttelt und darauf einige Zeit — bis 24 Stunden — stehen gelassen. Die meisten Baumwollsamenöle nehmen dabei eine kaffeebraune Färbung an.

Da das Baumwollsamenöl bei der Raffination mit Alkalien behandelt wird, so ist der Säuregehalt der Handelsöle meist sehr gering.

Die Jodzahl des Baumwollsamenöles beträgt im allgemeinen 105—117, die des Baumwollsamenstearins 89—104; die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren ist in frischen Ölen meist 146—152.

5. Rüböl (Rapsöl, Kolzaöl).

Als Rüböl (Rapsöl, Kolzaöl) kommt das Öl der Samen verschiedener Varietäten von Brassica campestris in den Handel. Diese Öle sind gekennzeichnet durch eine verhältnismäßig niedrige Verseifungszahl (168—179), die durch den Gehalt des Öles an Erucasäure bezw. Erucin bedingt ist. Ferner soll das Rapsöl nach L. Archbutt[3]) auch Arachinsäure — er fand 1,4 % — enthalten.

Die Jodzahl des Rüböles beträgt 94—106.

Die Verfälschungen des Rüböles bestehen vorwiegend in Zusätzen von trocknenden Ölen (Leinöl, Mohnöl), die man durch die erhöhte Jodzahl erkennt, von Harzöl, das durch seine starke Rechtsdrehung (vergl. S. 525), und von Paraffinöl, das durch die Bestimmung des Unverseifbaren (vergl. S. 583) erkannt wird.

6. Sonstige Pflanzenöle.

Außer den vorgenannten kommen noch eine Anzahl weiterer Pflanzenöle für Speisezwecke zur Verwendung, von denen hier noch genannt werden mögen:

---

[1]) Vergl. K. Fischer u. H. Peyau, Beiträge zur Kenntnis des Baumwollsamenöles und der Halphenschen Reaktion. — Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 9, 81.

[2]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1905, 2, 107.

[3]) Journ. Soc. chem. Industry 1898, 17, 1009.

a) Bucheckernöl aus den Samen der Rotbuche (Fagus silvatica *L.*),
b) Walnußöl aus den Samen der Walnuß (Juglans regia *L.*),
c) Mohnöl aus den Samen des Mohns (Papaver somniferum *L.*),
d) Leinöl aus den Samen des Leins (Linum usitatissimum *L.*),
e) Maisöl aus den Samenkeimen des Maises (Zea mays *L.*).

Über die physikalischen und chemischen Konstanten dieser Öle vergl. die Tabelle S. 542—545. Die ersten vier dieser Öle gehören zu den trocknenden Ölen; sie sind gekennzeichnet durch eine hohe Jodzahl.

7. Kokosfett (Kokosnußbutter).

Von den festen Fetten des Pflanzenreiches findet seit einigen Jahren das gereinigte Kokosfett — das Fett der Fruchtkerne von Cocos nucifera *L.* — unter den verschiedensten Bezeichnungen (Palmin, Laktine, Vegetaline, Cesarine usw.) eine ausgedehntere Verwendung. Es ist von den anderen Pflanzenfetten durch seinen höheren Gehalt an niederen Fettsäuren (Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure) und die dadurch bedingte hohe Verseifungszahl (246—268) und Reichert-Meißlsche Zahl (6—8,5) gekennzeichnet. Seine Jodzahl ist sehr niedrig (8—10).

In seinen Eigenschaften und Konstanten dem Kokosfett sehr ähnlich ist das Palmkernfett — das Fett der Samen von Elais guineensis *Jacq.* —, während das Palmöl (Palmbutter) aus dem Fruchtfleische dieses Baumes gewonnen wird.

Über die physikalischen und chemischen Konstanten dieser Fette vergl. die Tabellen S. 542—545.

Bienenhonig.

Bienenhonig oder einfach Honig ist der von den Arbeitsbienen aus den verschiedensten Blüten aufgesaugte und in dem Honigmagen verarbeitete zuckerreiche Saft, welcher wieder in den Waben (Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung der jungen Brut abgeschieden wird.

Frisch ausgelassener Honig ist klar und dickflüssig, trübt sich aber allmählich und erstarrt je nach seiner Zusammensetzung früher oder später zu einer mehr oder weniger kristallinischen Masse.

Für die Farbe und den Geruch des Honigs sind beinahe ausschließlich die Blüten maßgebend, von welchen die Bienen den Honig sammeln; außerdem ist die Art der Gewinnung von einigem Einfluß auf die Farbe und Beschaffenheit des Honigs.[1]

Der Koniferenhonig ist dunkler, weniger süß, hat bisweilen einen eigenartigen Geruch und Geschmack. Er erstarrt schwieriger wegen seines Gehaltes an Dextrinen.

Die überseeischen sog. Havannahonige sind in der Regel sehr unrein, haben eine schmutziggelbe bis braune Farbe sowie meistens einen sehwachen, weniger angenehmen Geruch und Geschmack.

In manchen Gegenden Deutschlands werden auch ganze Waben in den Handel gebracht, die teilweise guten Honig enthalten, zuweilen aber auch Korbstöcken entstammen, deren Inhalt teils aus Honig, Bienenbrut oder gar abgestorbener Brut besteht.

Die chemische Zusammensetzung des Honigs erhellt aus folgenden Zahlen:

Gehalt	Wasser %	N-Substanz %	Glukose %	Fruktose %	Invertzucker %	Saccharose %	Dextrine usw. %	Pollen u. Wachs %	Ameisensäure %	Asche %	Phosphorsäure %
Niedrigster .	(8,30)	0,03	(22,23)	(27,36)	63,91	0,10	1,20	Spur	0,03	0,02	0,006
Höchster . .	(33,59)	2,42	(44,71)	(49,25)	79,12	(12,91)[2]	8,50	2,81	0,21	0,68	0,088
Mittlerer . .	18,96	1,08	(36,20)	(37,11)	73,31	2,63	2,89	0,71	0,11	0,24	0,028

Außerdem enthält der Honig durchweg geringe Mengen Äpfelsäure,[3] Farbstoffe und Pollenkörner meistens von verschiedenen Pflanzen. Auch kann er aus den Blüten giftiger Pflanzen, wie Rhododendron und Azaleaarten, giftige Bestandteile aufnehmen.

[1]) Vergl. T. Kellen, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 162.

[2]) Dieser hohe Gehalt an Saccharose fand sich in Honig von Bienenstöcken, die in der Nähe einer Rübenzuckerfabrik aufgestellt waren.

[3]) Vergl. A. Hilger und Wolff, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 110.

Normaler Honig zeigt im Polarisationsapparat stets eine Linksdrehung, jedoch sind Rechtsdrehungen sowie Honige von gewissen Pflanzen (Koniferen) auf [illegible] des Honigtaues, ferner solche mit hohem Dextringehalt häufig rechtsdrehend.

Die Tannenhonige enthalten nach Hilger und Wolff[1] verschiedene Dextrinarten, welche im allgemeinen die Eigenschaften der Achroodextrine teilen; die Honigdextrine haben je nach dem Koniferenhonig ein verschiedenes spezifisches Drehungsvermögen, reduzieren Fehlingsche und [illegible] Lösung sowie [illegible] Reagens nur schwach nach einigem Kochen, Barfoeds Reagens dagegen überhaupt nicht; sie haben keine Süßkraft, [illegible] werden von [illegible] angegriffen, andere nicht. Hilger und Wolff ermittelten für die Dextrine aus 4 verschiedenen Tannenhonigen folgende Werte:

Nr.	Herkunft und Jahrgang des Koniferenhonigs	Spez. Drehung a_D des Honigs	Spez. Drehung a_D des Dextrins	Verhältnis der Drehungswerte einer 10%igen Lösung vor und nach der Inversion	1 g Dextrin liefert bei der Inversion Glykose nach der Polarisation	1 g Dextrin liefert bei der Inversion Glykose nach dem Reduktionswert
1	Baden, Kinzigtal 1908	− [illegible]°	− [illegible]°	1 : [illegible]	[illegible] g	[illegible] g
2	Baden, Murgtal 1908	− [illegible]°	− [illegible]°	1 : [illegible]	[illegible] „	[illegible] „
3	Oberelsaß 1908	− [illegible]°	− [illegible]°	1 : [illegible]	[illegible] „	[illegible] „
4	Wasserburg am Bodensee 1908	− [illegible]°	− [illegible]°	1 : [illegible]	[illegible] „	[illegible] „

Die Verfälschungen des Honigs bestehen in Zusätzen von Wasser, Rohrzucker, Melasse, Invertzucker, Fruchtzucker, Kunsthonig, Honigersatz, Stärkezucker und Stärkesirup. Auch wird das Vorkommen von Zuckerhonig in künstlichen Waben aus Ceresin in der Literatur erwähnt.

Bei hoher Temperatur schimmelt wasserhaltiger Honig und geht häufig in alkoholische, später in saure Gärung über.

Bei längerem Stehen scheidet sich der Honig oft in einen unteren kristallinischen, hauptsächlich aus Glukose bestehenden Ansatz und einen oberen flüssigen Anteil, der hauptsächlich die Fruktose enthält. Dieser Umstand verdient bei der Probenahme sowie für die Untersuchung besonders beachtet zu werden. Der Honig muß stets gehörig durchgerührt und gemischt werden, ehe man zur Probenahme schreitet. Die Honigproben von etwa 100 g sind in Gläser mit weiter Öffnung zu füllen und dann mit Kork- oder Glasstöpsel verschlossen aufzubewahren.

1. Wasser. 5 g Honig werden mit 20 g ausgeglühtem Quarzsand in einer flachen Platin- oder Glasschale abgewogen, mit 5 ccm Wasser vermischt und im Wasserbade eingetrocknet. Das Austrocknen geschieht am besten im Vakuum bei 100° bezw. auch unter Durchleiten trockener Luft.

Der Trockenrückstand bezw. Wassergehalt kann auch bestimmt werden, indem man das spezifische Gewicht einer etwa 10%igen filtrierten Honiglösung bei 15° bestimmt und hieraus den Gehalt an Trockensubstanz nach der Halenke-Möslingerschen Tabelle berechnet.

2. Spezifisches Gewicht. Eine bestimmte Menge Honig, etwa 30 g, wird nach [illegible] Lenz genau mit dem doppelten Gewicht Wasser gelöst, die Lösung wenn nötig filtriert und von dem klaren Filtrat das spezifische Gewicht bei 15°

[1] Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel [illegible], S. [illegible].

mit dem Pyknometer oder der Westphalschen Wage usw. bestimmt (vergl. weite unten unter Beurteilung).

3. Polarisation. 10 g Honig werden zu 100 ccm in destilliertem Wass gelöst. Diese Lösung wird mittels Tonerdehydrats oder nach Soxhlet dur Kieselguhr und Holzschliff oder auch, wenn nötig, durch Zusatz von 3 ccm Ble acetat- und 2 ccm gesättigter Natriumsulfatlösung geklärt, filtriert und unter B rücksichtigung der Temperatur polarisiert (vergl. S. 233).

R. Frühling[1]) empfiehlt, die kalt bereiteten Honiglösungen, da sie besonde bei auskristallisierter Glukose Birotation zeigen, mit 1 oder 2 Tropfen Ammoni zu versetzen, mit Tonerdebrei — nicht Bleiacetat — zu klären, zur Marke au zufüllen, zu mischen, zu filtrieren und zu polarisieren.

W. Lenz[2]) glaubte s. Z., daß eine wie vorstehend unter 2 bereitete Lösung v Honig im Verhältnis wie 1 + 2 im Wildschen Polaristrobometer mindestens 6° 30′ na links drehen müsse. Dieses trifft aber nicht immer zu, da es, wie schon gesagt, auch me oder weniger stark rechtsdrehende Honige gibt. Außerdem zeigt der Kunst- oder Zucke honig auch Linksdrehung. Das optische Verhalten der Honiglösungen gibt daher alle keinen Anhaltspunkt mehr für die Reinheit eines Honigs.

4. Invertzucker und Saccharose. 10 g Honig werden mit 200 ccm heiße Wasser gelöst, mit etwa 2 ccm offizineller Eisenacetatlösung (von 1,086—1,09 spezifischem Gewicht, 170,5 g basisches Ferriacetat in 1 l enthaltend) geklärt, au 1000 ccm gebracht und das Filtrat zum Titrieren mit Fehlingscher Lösun verwendet.

Oder man versetzt 25 ccm dieser Lösung (d. h. eine nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthaltende Menge Lösung) mit 25 ccm Kupferlösung und 25 ccm Seignettesalzlösung, verdünnt auf 100 ccm, unterhält letztere 2 Minuten im Sieden, filtriert und bestimmt das reduzierte Kupferoxydul als Kupfer bezw. Kupferoxyd (vergl. Tabelle IV am Schluß).

Ferner löst man 10 g in 100 ccm heißem Wasser, fügt nach dem Erkalten 50 ccm Hefen-Invertinlösung (vergl. Lösung 21a unter „Darstellung der Lösungen") hinzu, läßt 2 Stunden bei 50—55° stehen, bringt die invertierte Lösung auf 1000 ccm und bestimmt in 25 ccm wie vorhin den Zucker.

Die Differenz zwischen der ersten und letzten Invertzuckerbestimmung, multipliziert mit 0,95, gibt die Menge Saccharose.

5. Glukose und Fruktose. Zur Bestimmung der Glukose und Fruktose im Honig benutzt man die S. 230 und folgende angegebenen Verfahren.

Es sei jedoch bemerkt, daß das titrimetrische Verfahren nach Sachsse-Soxhlet und das polarimetrische von Neubauer bei Honig keine übereinstimmenden Ergebnisse liefern, wie dieses in sonstigen Gemischen von Glukose und Fruktose z. B. beim Traubenmost der Fall ist. Vielleicht hat dies darin seinen Grund, daß im Honig neben Glukose und Fruktose noch eine dritte Zuckerart vorhanden ist, welche sich in ihrem Reduktions- und Drehungsvermögen anders verhält als Glukose und Fruktose.

6. Bestimmung der Honigdextrine. W. Mader[3]) verfährt zur annähernden quantitativen Bestimmung wie folgt:

15 g Honig werden genau abgewogen, in Wasser bei 17,5° gelöst und zu 100 ccm aufgefüllt.

a) Von dieser Lösung werden 20 ccm = 3,0 g Honig auf 250 ccm aufgefüllt und in 25 ccm hiervon nach Meißl (S. 230) der Invertzucker bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, **4**, 410.

[2]) Chem.-Ztg. 1884, **8**, 613.

[3]) Archiv f. Hygiene 1890, **10**, 399.

Normaler Honig zeigt im Polarisationsapparat stets eine Linksdrehung, jedoch sind Koniferenhonig sowie Honige von trocknen Jahrgängen infolge des Honigtaues, ferner solche mit hohem Saccharosegehalt häufig rechtsdrehend.

Die Tannenhonige enthalten nach Hilger und Wolff[1]) verschiedene Dextrinarten, welche im allgemeinen die Eigenschaften der Achroodextrine teilen; die Honigdextrine haben je nach dem Koniferenhonig ein verschiedenes spezifisches Drehungsvermögen, reduzieren Fehlingsche und Ostsche Lösung sowie Soldainis Reagens nur schwach nach einigem Kochen, Barfoeds Reagens dagegen überhaupt nicht; sie bilden keine Osazone; einige werden von Gärungsorganismen angegriffen, andere nicht. Hilger und Wolff erhielten für die Dextrine aus 4 verschiedenen Tannenhonigen folgende Werte:

No.	Herkunft und Jahrgang des Koniferenhonigs	Spez. Drehung $\alpha_{[D]}$ des Honigs	Spez. Drehung $\alpha_{[D]}$ des Dextrins	Verhältnis der Drehungswinkel einer 10%-igen Lösung vor und nach der Inversion	1 g Dextrin liefert bei der Inversion Glykose nach der Polarisation	1 g Dextrin liefert bei der Inversion Glykose nach dem Reduktionswert
1	Baden, Kinzigtal (1902) .	+ 16,87°	+ 157,00°	1 : 0,2945	0,8716 g	0,8720 g
2	Baden, Murgtal (1903) . .	+ 7,90°	+ 131,28°	1 : 0,3330	0,8297 „	0,9080 „
3	Oberelsaß (1903)	+ 12,07°	+ 125,59°	1 : 0,3000	0,7144 „	0,8362 „
4	Wasserburg am Bodensee (1903)	+ 8,50°	+ 119,90°	1 : 0,3047	0,6920 „	0,8249 „

Die Verfälschungen des Honigs bestehen in Zusätzen von Wasser, Rohrzucker, Melasse, Invertzucker (Fruchtzucker), Kunsthonig (Honigzucker), Stärkezucker und Stärkesirup. Auch wird das Vorkommen von Zuckerhonig in künstlichen Waben aus Ceresin in der Literatur erwähnt.

Bei hoher Temperatur schimmelt wasserhaltiger Honig und geht häufig in alkoholische, später in saure Gärung über.

Bei längerem Stehen scheidet sich der Honig oft in einen unteren kristallinischen, hauptsächlich aus Glukose bestehenden Absatz und einen oberen flüssigen Anteil, der hauptsächlich die Fruktose enthält. Dieser Umstand verdient bei der Probenahme sowie für die Untersuchung besonders beachtet zu werden. Der Honig muß stets gehörig durchgerührt und gemischt werden, ehe man zur Probenahme schreitet. Die Mischproben von etwa 100 g sind in Gläser mit weiter Öffnung zu füllen und darin mit Kork- oder Glasstöpsel verschlossen aufzubewahren.

1. Wasser. 5 g Honig werden mit 25 g ausgeglühtem Quarzsand in einer flachen Platin- oder Glasschale abgewogen, mit 10 ccm Wasser vermischt und im Wasserbade eingetrocknet. Das Austrocknen geschieht am besten im Vakuum bei 100° (vergl. auch unter Obstkraut weiter unten).

Der Trockenrückstand bezw. Wassergehalt kann auch bestimmt werden, indem man das spezifische Gewicht einer etwa 10%-igen unfiltrierten Honiglösung bei 15° bestimmt und hieraus den Gehalt an Trockensubstanz nach der Halenke-Möslingerschen Tabelle feststellt.

2. Spezifisches Gewicht. Eine bestimmte Menge Honig (etwa 30 g) wird nach W. Lenz genau mit dem doppelten Gewicht Wasser gelöst, die Lösung, wenn nötig, filtriert und von dem klaren Filtrat das spezifische Gewicht bei 15°

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 110.

mit dem Pyknometer oder der Westphalschen Wage usw. bestimmt (vergl. weiter unten unter Beurteilung).

3. Polarisation. 10 g Honig werden zu 100 ccm in destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird mittels Tonerdehydrats oder nach Soxhlet durch Kieselguhr und Holzschliff oder auch, wenn nötig, durch Zusatz von 3 ccm Bleiacetat- und 2 ccm gesättigter Natriumsulfatlösung geklärt, filtriert und unter Berücksichtigung der Temperatur polarisiert (vergl. S. 233).

R. Frühling[1]) empfiehlt, die kalt bereiteten Honiglösungen, da sie besonders bei auskristallisierter Glukose Birotation zeigen, mit 1 oder 2 Tropfen Ammoniak zu versetzen, mit Tonerdebrei — nicht Bleiacetat — zu klären, zur Marke aufzufüllen, zu mischen, zu filtrieren und zu polarisieren.

W. Lenz[2]) glaubte s. Z., daß eine wie vorstehend unter 2 bereitete Lösung von Honig im Verhältnis wie 1 + 2 im Wildschen Polaristrobometer mindestens 6° 30′ nach links drehen müsse. Dieses trifft aber nicht immer zu, da es, wie schon gesagt, auch mehr oder weniger stark rechtsdrehende Honige gibt. Außerdem zeigt der Kunst- oder Zuckerhonig auch Linksdrehung. Das optische Verhalten der Honiglösungen gibt daher allein keinen Anhaltspunkt mehr für die Reinheit eines Honigs.

4. Invertzucker und Saccharose. 10 g Honig werden mit 200 ccm heißem Wasser gelöst, mit etwa 2 ccm offizineller Eisenacetatlösung (von 1,086—1,089 spezifischem Gewicht, 170,5 g basisches Ferriacetat in 1 l enthaltend) geklärt, auf 1000 ccm gebracht und das Filtrat zum Titrieren mit Fehlingscher Lösung verwendet.

Oder man versetzt 25 ccm dieser Lösung (d. h. eine nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthaltende Menge Lösung) mit 25 ccm Kupferlösung und 25 ccm Seignettesalzlösung, verdünnt auf 100 ccm, unterhält letztere 2 Minuten im Sieden, filtriert und bestimmt das reduzierte Kupferoxydul als Kupfer bezw. Kupferoxyd (vergl. Tabelle IV am Schluß).

Ferner löst man 10 g in 100 ccm heißem Wasser, fügt nach dem Erkalten 50 ccm Hefen-Invertinlösung (vergl. Lösung 21a unter „Darstellung der Lösungen") hinzu, läßt 2 Stunden bei 50—55° stehen, bringt die invertierte Lösung auf 1000 ccm und bestimmt in 25 ccm wie vorhin den Zucker.

Die Differenz zwischen der ersten und letzten Invertzuckerbestimmung, multipliziert mit 0,95, gibt die Menge Saccharose.

5. Glukose und Fruktose. Zur Bestimmung der Glukose und Fruktose im Honig benutzt man die S. 230 und folgende angegebenen Verfahren.

Es sei jedoch bemerkt, daß das titrimetrische Verfahren nach Sachsse-Soxhlet und das polarimetrische von Neubauer bei Honig keine übereinstimmenden Ergebnisse liefern, wie dieses in sonstigen Gemischen von Glukose und Fruktose z. B. beim Traubenmost der Fall ist. Vielleicht hat dies darin seinen Grund, daß im Honig neben Glukose und Fruktose noch eine dritte Zuckerart vorhanden ist, welche sich in ihrem Reduktions- und Drehungsvermögen anders verhält als Glukose und Fruktose.

6. Bestimmung der Honigdextrine. W. Mader[3]) verfährt zur annähernden quantitativen Bestimmung wie folgt:

15 g Honig werden genau abgewogen, in Wasser bei 17,5° gelöst und zu 100 ccm aufgefüllt.

a) Von dieser Lösung werden 20 ccm = 3,0 g Honig auf 250 ccm aufgefüllt und in 25 ccm hiervon nach Meißl (S. 230) der Invertzucker bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, **4**, 410.

[2]) Chem.-Ztg. 1884, 8, 613.

[3]) Archiv f. Hygiene 1890, **10**, 399.

b) Weitere 20 ccm ersterer Lösung werden mit 195 ccm Wasser verdünnt und mit 5 ccm Salzsäure von 1,12 spezifischem Gewicht bei nur 60° 30 Minuten lang erhitzt. Nach der Inversion wird mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung neutralisiert und auf 250 ccm aufgefüllt, filtriert und in 25 ccm oder, wenn der Saccharosegehalt ein außergewöhnlich hoher ist, bloß in 20 ccm + 5 ccm Wasser mit 60 ccm Fehlingscher Lösung unter genauem Einhalten von 2 Minuten Kochdauer die Reduktion vorgenommen.

Die Differenz zwischen den in der invertierten und nichtinvertierten Lösung gefundenen Prozenten mit 0,95 multipliziert ergibt den Gehalt an Saccharose.

c) Das von der Gesamtinvertzuckerbestimmung (nach b) herrührende Filtrat wird jedoch, bevor es durch das öftere Auswaschen des Kupferoxyduls allzusehr verdünnt ist, zu einer abermaligen Inversion benutzt. Nach der Neutralisation der alkalischen Kupferlösung mit Salzsäure werden noch 5 % konzentrierter Salzsäure überschüssig zugesetzt und 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Sodann wird mit Natriumkarbonatlösung neutralisiert (wobei sofort erkenntlich ist, ob sich reduzierender Zucker gebildet hat), zu 250 ccm aufgefüllt und 50 oder 100 ccm dieser Lösung mit 60 ccm Fehlingscher Lösung zur Zuckerbestimmung verwendet.

Die aus den zuletzt erhaltenen Kupfermengen berechneten Zuckermengen entsprechen bei reinem Honig dem Honigdextrin (Gallisin). Da jedoch selbst bei wenig überschüssiger Säure beim Stehenlassen (etwa über Nacht) das Gallisin zerstört wird, so muß sofort nach der Inversion die Bestimmung ausgeführt werden. So schlägt denn auch Mader vor, das Filtrat von der Saccharosebestimmung mit 10 % konzentrierter Salzsäure 2 Stunden im kochenden Wasserbade zu erhitzen, wobei das Gallisin so weit zerstört werden dürfte, daß bei Gegenwart von Stärkesirupdextrinen gute Ergebnisse erhalten werden könnten.

d) Zur Gewinnung der in Tannenhonigen vorkommenden Dextrine haben A. Hilger und P. Wolff[1]) folgendes zweckmäßige Verfahren angegeben: 100 g Honig werden verflüssigt und mit 200 ccm Methylalkohol angerieben; die nach 24-stündigem Stehen sich bildenden flockigen Ausscheidungen, die aus phosphorsaurem und äpfelsaurem Kalk (bezw. Magnesia) sowie aus Stickstoffverbindungen bestehen, werden abfiltriert und zum Filtrat 700 ccm Äthylalkohol von 96 Volumprozent unter Umschütteln allmählich zugesetzt. Die sich bildenden weißen Flocken setzen sich bald an der Gefäßwandung fest und muß die Flüssigkeit nach kurzem Stehen abgegossen werden, weil sonst ein Teil des Dextrins wieder gelöst wird. Die an der Gefäßwandung festhaftende Ausscheidung wird in 15 ccm Wasser gelöst, mit 15 ccm Methylalkohol vermischt, filtriert und in eine Mischung von 200 ccm Methyalkohol und 800 ccm Äthylalkohol geschüttet; es scheiden sich rein weiße Flocken aus, die sich alsbald absetzen, aber keine klebrige Masse bilden. Diese Abscheidung wird, nachdem die Flüssigkeit abgegossen ist, nochmals in vorstehender Weise gelöst und gereinigt, um so reines Honigdextrin zu erhalten. Dasselbe wird abfiltriert und mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

7. Stickstoff. Etwa 5 g Honig werden nach Kjeldahl (S. 138) verbrannt.

8. Säure. Der Naturhonig enthält stets geringe Mengen Säure (Ameisensäure, ferner Milch- und Äpfelsäure); man verwendet 5—10 g Honig in 100 ccm Wasser und titriert in üblicher Weise mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. 1 ccm Normalalkali = 0,046 g Ameisensäure.

9. Pollen und Wachs. Etwa 20 g Honig werden in Wasser gelöst, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, hinreichend ausgewaschen, der auf dem Filter verbliebene Rückstand getrocknet und gewogen. Letzterer kann dann zur mikroskopischen Untersuchung Verwendung finden.

10. Asche. 10—20 g Honig werden verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgezogen und letztere nach S. 195 verbrannt. Die Asche wird mit Salpetersäure aufgenommen und in der Lösung die Phosphorsäure nach dem Molybdän-Verfahren (S. 150) bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 110.

11. Nachweis von Verfälschungen, insbesondere von Stärkesirup und -zucker. Der Nachweis der Verfälschungen des Honigs mit Stärkezucker und Stärkesirup ist sehr unsicher, da in den Honigen Dextrine nachgewiesen sind, welche mit denen des Stärkezuckers und Sirups gleiche Eigenschaften besitzen.

Am wenigsten bewährt hat sich

a) das dialytische Verfahren von O. Haenle,[1]) wonach Honig-Dextrine aller Art leicht dialysierbar sein sollen, die Dextrine des Stärkesirups oder -zuckers aber nicht. Viele Nachprüfungen haben die Angaben Haenles bis jetzt nicht bestätigt.

b) Das Gärverfahren. Die ursprünglich zum Vergären des Honigs von N. Sieben (l. c.) empfohlene Preßhefe hat sich ebenfalls nicht bewährt, weil sie auch die Dextrine des Stärkezuckers und -sirups vergärt. Auch Bierhefe vergärt letztere z. T., reingezüchtete Weinhefe (Saccharomyces ellipsoideus) dagegen kaum.

Für die Ausführung des Gärverfahrens soll man daher nur letztere verwenden.

25 g Honig werden in einem 300 ccm-Kolben mit 200 ccm einer Nährsalzlösung[2]) gelöst, letztere durch $^1/_4$-stündiges Kochen in einem Kolben mit Watteverschluß sterilisiert und nach dem Erkalten mit 5 ccm einer dünnflüssigen, gärkräftigen, reingezüchteten Weinhefe[3]) versetzt.

Die Flüssigkeit wird bei einer Temperatur von 20—25° gehalten, bis die Gärung — meistens nach 24 bis 48 Stunden — beendet ist, alsdann abgekühlt, mit Wasser auf 250 ccm gebracht, mit Tonerdehydrat oder nötigenfalls mit Bleiessig und Natriumsulfatlösung geklärt und filtriert. Man polarisiert die Lösung entweder direkt oder dampft 200 ccm auf 50 ccm ein und polarisiert diese im 200 mm-Rohr bei 20°. Zeigt der Vergärungsrückstand eine erhebliche Rechtsdrehung, so ist er durch Alkoholfällung auf Dextrine zu prüfen (vergl. unter d).

c) Das Verfahren von E. Beckmann,[4]) welches darauf beruht, daß die Dextrine des Stärkezuckers und -sirups, besonders deren Barytverbindung, durch Methylalkohol leicht gefällt werden, die Dextrine der Naturhonige dagegen nicht.

Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt:

Man bringt in ein Reagensglas 5 ccm klare oder geklärte Honiglösung (vergl. unter No. 3, S. 591), welche in 100 ccm 20 g — bei auftretenden geringeren Fällungen 50 g — Honig enthält, versetzt dieselben mit 3 ccm einer Barytlösung, welche 2 g $Ba(OH)_2$[5]) enthält, und fügt zu der noch klaren Mischung auf einmal, um ein Ansetzen des Niederschlages an die Wände zu vermeiden, 17 ccm Methyl-

[1]) O. Haenle, Chemie des Honigs.

[2]) Die Nährlösung enthält:

Wasser	1500 ccm	Kaliumkarbonat	0,60 g
Weinsäure	4,00 g	Kaliumsilikat	0,07 „
Ammoniumnitrat	4,00 „	Magnesiumkarbonat	0,40 „
Ammoniumphosphat	0,60 „	Eisensulfat	0,07 „
Ammoniumsulfat	0,25 „	Zinksulfat	0,07 „

Auch kann ebenso einfach eine zuckerfreie Hefenabkochung als Nährlösung verwendet werden.

[3]) Dieselbe kann unter anderem durch Dr. Möslinger in Neustadt a. d. Hardt bezogen werden.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, **35**, 263; ferner Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 1065.

[5]) Die Barytlösung kann nach J. Wagner (vergl. Th. Paul, Untersuchungen über fraktionierte Fällung. Habilitationsschrift. Leipzig 1894, S. 4) zweckmäßig mit Bernsteinsäure eingestellt werden, von der man vorher 1 Teil in 4 Teile siedende Salpetersäure von 1,32 spezifischem Gewicht eingetragen, $^1/_2$ Stunde gekocht, aus Wasser umkristallisiert und bei 60° getrocknet hat.

alkohol, welcher nicht frei von Azeton zu sein braucht. Bei reinem Honig bleibt die Mischung nach dem Umschütteln klar oder zeigt nur eine schwache flockige Abscheidung, bei Gegenwart einer auch nur geringen Menge von Stärkedextrin, Stärkesirup oder festem Stärkezucker entsteht eine sehr deutliche Fällung.

Für die quantitative Bestimmung wird der Niederschlag nach kräftigem einmaligem Umschütteln sofort und schnell durch Asbest in einem tarierten, bei 55—60° getrockneten Goochschen Tiegel abgesaugt, nacheinander mit 10 ccm Methylalkohol und 10 ccm Äther — die hierdurch im Filtrat entstehenden Trübungen rühren von Honigdextrinen her — nachgewaschen, bei 55—60° getrocknet und gewogen.

Dextrinhaltiger Koniferenhonig hat in Mischungen mit Stärkedextrin, -sirup oder -zucker keinen Einfluß auf die Fällung. Tannenhonig gab für 5 ccm einer 20%-igen Lösung nur 0,0248 g, Umbelliferenhonig in gleicher Weise nur 0,0230 g, Äpfelhonig desgl. nur 0,0072 g Barytfällung, während die Mischung mit genannten Stärkezuckerfabrikaten entsprechend dem Dextringehalt bedeutend höhere Fällungen lieferte. Nach Untersuchungen von Beckmann und Burkhardt gaben verschiedene Dextrine in 20%-iger Lösung folgende Barytfällungen:

Dextrin aus Tannenhonig	Stärkezucker	Stärkesirup	Handelsdextrine
8,18%	29,3%	41,3%	78,4—104,9%.

Nach diesem Verfahren lassen sich noch nachweisen Zusätze von:

Stärkedextrin	Stärkesirup	Stärkezucker (festem)
5—10%	10—20%	30—40%.

Ähnlich verhalten sich die Dextrine gegen eine Lösung von Bleiessig in Methylalkohol; auch hierdurch werden die Dextrine des Stärkesirups bezw. -zuckers in weit größerer Menge gefällt als das Honigdextrin.

Qualitativ lassen sich Stärkesirup und Handelsdextrin im Honig auch noch daran erkennen, daß sowohl der Honig selbst, als besonders die Fällung mit Methylalkohol — 10 g Honig mit Wasser auf 10 ccm gebracht und mit 125 ccm Methylalkohol gefällt — nach Reinigen mit Alkohol und Lösen in Wasser mit hellgelber Jod-Jodkaliumlösung infolge ihres Gehaltes an Erythro- und Amylodextrin eine rotbraune (bei Stärkesirup) oder eine rote bis violette Färbung (bei Handelsdextrinen) zeigen.

d) Verfahren von Verf. und W. Karsch.[1]) Da fester Stärkezucker wesentlich geringere Mengen von durch Baryt und Methylalkohol fällbaren Dextrinen enthält, so ist dessen Nachweis nach vorstehendem Verfahren nur bei Zusatz größerer Mengen zum Honig möglich. Wenn aber Stärkezucker verwendet wurde, so kann das Verfahren von Verf. und W. Karsch gute Dienste leisten. Es gründet sich darauf, daß durch Äthylalkohol die rechtsdrehenden Dextrine sowohl der Naturhonige wie der mit Stärkezucker usw. versetzten Honige gefällt werden, dagegen nicht die in den Stärkezuckerpräparaten vorhandene Glukose, bei deren Verbleiben im Honig der mit Stärkezucker versetzte Honig seine Rechtsdrehung beibehalten wird, während bei Naturhonigen nach Entfernung der rechtsdrehenden Dextrine Linksdrehung eintritt.

40 g Honig werden in einem Meßzylinder mit Wasser auf 40 ccm aufgefüllt. Von der homogenen Lösung werden 20 ccm in einen 250 ccm-Kolben gebracht, unter langsamem Zutröpfeln und beständigem Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und unter zeitweiligem Umschütteln 2—3 Tage stehen gelassen.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, **34**, 1.

Nach dieser Zeit haben sich alle Dextrine abgeschieden. Nach dem Umschütteln wird filtriert, von dem Filtrat werden 100 ccm vom Alkohol befreit — aber nicht ganz zur Trockne verdampft —, der noch flüssige Rückstand unter Zusatz von Bleiessig und Natriumsulfat mit Wasser auf 20 ccm gebracht und die filtrierte Lösung hiervon polarisiert.

Rechtsdrehende Naturhonige zeigen alsdann Linksdrehung, mit Stärkezucker bezw. -sirup bis zu 25 % versetzte Honige dagegen Rechtsdrehung.

Letztere könnte allerdings auch von zugesetztem Rohrzucker herrühren, der ebenfalls nicht durch Alkohol vollständig gefällt wird. Davon aber, ob der Honig eine große Menge (von 10—18 %) Saccharose enthält, kann man sich durch eine quantitative Bestimmung der Saccharose nach No. 4 (S. 591) überzeugen.

Auch wird die obige alkoholische Lösung nach dem Verdampfen des Alkohols und nach Inversion der wässerigen Lösung, wenn die Rechtsdrehung von Saccharose herrührt, Linksdrehung zeigen.

Melasse im Honig kann nach E. Beckmann an der starken weißen bis weißgelblichen Fällung erkannt werden, welche in 25 %-igen Eiglösungen durch Zusatz von Bleiessig und Methylalkohol entsteht. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Mehlzusatz. Derselbe macht den Honig schleimig und weißstreifig.

Je nach dem zu vermutenden Gehalt werden 10—20 g Honig mit 70 %-igem Alkohol behandelt, filtriert, mit 70 %-igem Alkohol und zuletzt mit kaltem Wasser gewaschen und der unlösliche Rückstand nach einem der S. 239 beschriebenen Verfahren auf Stärke untersucht. Auch wird der unlösliche Rückstand mikroskopisch auf Stärke geprüft.

Leim und Tragant. Diese Zusätze sind sehr selten und können durch Fällen der wässerigen Lösung mit Tanninlösung nachgewiesen werden, womit reiner, durch vorheriges Kochen mit Bolus geklärter Honig nur eine schwache Trübung und später geringe Flocken gibt.

e) Sonstige Verfahren zum Nachweise von Naturhonig. W. Bräutigam[1]) behauptet, daß alle Naturhonige Eiweiß enthalten, welches sich mittels Salpetersäure und gesättigter Kochsalzlösung abscheiden läßt. Auch würde sich zu dessen Nachweis die Biuretreaktion (vergl. S. 212 unter 3 b) empfehlen. Langer[2]) schlägt für den Zweck einerseits die Prüfung auf Fermente, andererseits die Serumdiagnose vor. Man soll aus den Eiglösungen durch Alkohol die Fermente (Diastase, Invertase) fällen, von Zucker befreien und dann auf eine Saccharoselösung von bekanntem Polarisationswert einwirken lassen. Ferner glaubt derselbe durch Verfütterung von den Eiweißkörpern der einzelnen Pflanzenblüten an immunisierte Tiere (Kaninchen) Blutsera erhalten zu können, welche mit den Lösungen der zugehörigen Blütenhonige Niederschläge geben. Diese Vorschläge bedürfen noch der weiteren Ausbildung und Nachprüfung; sie würden aber günstigen Falles nur gestatten, Naturhonig von Kunsthonig zu unterscheiden, nicht aber Verfälschungen mit letzterem oder Stärkesirup festzustellen.

Auch würden sich diese Bestandteile des Naturhonigs leicht künstlich zusetzen lassen.

Anhaltspunkte für die Beurteilung.

1. Bei der mikroskopischen Prüfung gefundene Pollenkörner, Wachspartikelchen sind nicht zu beanstanden, sie bilden jedoch auch kein Merkmal für die Echtheit des Honigs,

[1]) Vergl. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 622.
[2]) Ebenda 1902, 5, 1204.

da sie auch im Kunsthonig nachgewiesen wurden. Der Gehalt an verschiedenerlei Pollenkörnern macht die Annahme von Naturhonig wahrscheinlicher, aber auch nicht sicher.

2. Das spezifische Gewicht der Lösung 1 : 2 soll nicht unter 1,11 betragen, entsprechend einem Wassergehalt von 25 %.

3. Der Aschengehalt beträgt bei normalen Honigen nicht mehr als 0,3 %, doch kann derselbe bei Honigen, die von den Bienen aus dem Honigtau gesammelt werden, bis zu 0,8 % steigen. Nach Hilger und Wolff enthalten linksdrehende Waldhonige 0,3—0,4 %, rechtsdrehende 0,6—1,28 % Asche.

4. Die Honige sind mehr oder weniger stark linksdrehend, doch gibt es auch rechtsdrehende Honige, und zwar besonders Koniferen- und Honigtauhonige. Da sich in Honigen unter Umständen ein kristallinischer Absatz bildet, der vorwiegend aus Glukose besteht und daher rechtsdrehend ist, so muß hierauf Bedacht genommen werden.

Es zeigt sich ferner hier und da die Erscheinung, daß ein Honig wegen eines geringen Gehaltes an rechtsdrehenden Dextrinen schwach links dreht und daß erst nach der Vergärung die Rechtsdrehung in den Vordergrund tritt.

Kleine Mengen von Saccharose setzen ebenfalls nur die Linksdrehung des Honigs herab, größere bewirken Rechtsdrehung. Solche Honige zeigen nach der Inversion entweder eine Zunahme der Linksdrehung oder eine Umwandlung der Rechtsdrehung in Linksdrehung. Erhebliche Mengen von Dextrinen machen den Honig rechtsdrehend. Diese Rechtsdrehung verschwindet nicht nach der Inversion.

5. Der Gehalt des Honigs an Saccharose soll im allgemeinen einige Prozent nicht überschreiten, jedoch kommt in Honigen, die in der Nähe von Rohrzuckerfabriken oder -lagern von Bienen erzeugt sind, mitunter eine abnorm große Menge Saccharose — es sind bis zu 18 % beobachtet worden — vor. Dieser Umstand ist daher bei der Beurteilung zu berücksichtigen.

6. Enthält der Honig weniger als 1,5 %[1]) lösliche Nichtzuckerstoffe (berechnet aus der Differenz von löslicher Trockensubstanz und Gesamtzucker), so ist auf Zusatz von künstlichem Invertzucker, Rohrzucker und Glukosezucker zu schließen.

7. Beträgt die Rechtsdrehung der 10 %-igen vergorenen Honiglösung mehr wie + 3° Kreisgrade bei Anwendung des 200 mm-Rohres und gibt sie die qualitativen Dextrinreaktionen nach Beckmann, so ist der Honig als mit Stärkezucker oder Stärkesirup versetzt zu bezeichnen. Dasselbe ist der Fall, wenn die nach dem Vergären quantitativ ermittelte Dextrinmenge mehr wie 10 % beträgt.

8. 5 ccm einer 20 %-igen Honiglösung dürfen nach dem Beckmannschen Verfahren, das übrigens noch näher zu prüfen ist, mit 2 %-iger Barytlösung und Methylalkohol versetzt (vergl. 11 c, S. 593), keine 0,1 g übersteigende Fällung geben.

9. Honiglösung darf, mit Alkohol nach der Vorschrift 11 d (S. 594) gefällt, keine Rechtsdrehung zeigen, wenn darin nicht größere Mengen Saccharose nachgewiesen sind.

---

[1]) R. Racine fand (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1902, 8, 281) in 39 Honigsorten 3,92—16,32 % und in einer Probe nur 2,32 % lösliche Nichtzuckerstoffe (Extraktrest), also wesentlich höhere Werte als die angenommene Mindestgrenze von 1,5 %. Der Gehalt an Nichtzucker geht nach Hilger und Wolff (l. c.) bei linksdrehenden Waldhonigen bis 9,47 %, bei rechtsdrehenden bis 21,2 % hinauf.

Rohstoffe
und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation.

I. Wasser.

Für die Zuckerfabrikation ist ebenso wie für die sonstigen landwirtschaftlichen Nebengewerbe ein gutes, reines Wasser von großem Belang.

a) Ein an organischen, fauligen und fäulnisfähigen Stoffen reiches Wasser kann schon im Diffuseur Zersetzungen bewirken. b) Ein gefärbtes Wasser erschwert die Klärung der Zuckerlösung. c) Ein an Salzen reiches Wasser vermindert die Zuckerausbeute; so hindert 1 Teil Nitrate die 6-fache Menge Zucker an der Kristallisation; dann folgen Sulfate und Alkalikarbonate. Ein Wasser mit 0,48 g Gips (Schwefelsäure auf Gips umgerechnet) und 0,3 g Chlornatrium (Chlor auf Chlornatrium umgerechnet) für 1 l übte nach Pfeiffer zwar keinen Einfluß auf das Aussehen der Säfte und des Dicksaftes aus, bewirkte aber, daß letztere bei 2- bis 3-stündigem Kochen im Vakuum eine starke Braunfärbung annahmen, während ein Wasser mit 0,107 g Gips und 0,05 g Kochsalz im Liter eine solche Wirkung nicht äußerte.

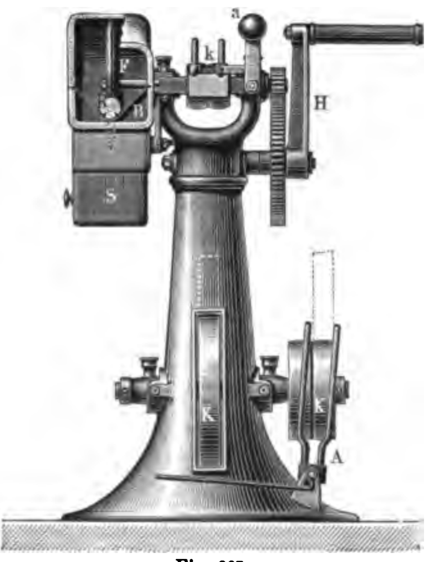


Fig. 267.
Rübenmühle von Luckow.

Die Diffusionsschnitzel besitzen indes ein ausgesprochenes Absorptionsvermögen für Kalksalze, so daß bei vorhandenen größeren Mengen Calciumsulfat und -bikarbonat nur ein Teil derselben in die Säfte übergeht. Auch scheidet sich beim Kochen der Füllmassen im Vakuum ein Teil der Mineralstoffe (zuerst Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde, zuletzt Calciumsalze) ab, aber diejenigen Salze, welche in der Zuckerlösung gelöst bleiben, erhöhen den Gehalt des auskristallisierenden Zuckers an Salzen und beeinträchtigen die Ausbeute insofern, als bei der Wertsberechnung des Zuckers für die Raffinierung von der Polarisation die 5-fache Menge des Salzgehaltes abgezogen wird.

II. Zuckerrübe.

Die vollständige Untersuchung der Zuckerrübe (Bestimmung des Wassers, Proteins usw.) erfolgt wie bei Wurzelgewächsen überhaupt nach S. 266. Für technische Zwecke gelten besondere Untersuchungsverfahren.

1. Bestimmung des Zuckers in der Rübe.[1]) Die Zuckerrüben werden jetzt meistens nach dem Gehalt an Zucker bezahlt; aber auch dort, wo dieses nicht ge-

[1]) Vergl. u. a. R. Frühling, Anleitung zur Untersuchung der f. d. Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien usw. Braunschweig 1903.

schieht, ist es von Wichtigkeit, den Gehalt der Rüben an Zucker zu erfahren, um den Gang der Fabrikation beurteilen zu können. Aus dem Grunde sind jetzt allgemein Untersuchungsverfahren eingeführt, welche den Zuckergehalt direkt zu ermitteln gestatten. Für alle vorgeschlagenen Verfahren dieser Art kommt es zunächst darauf an, ein gutes Durchschnittsmuster der Zuckerrüben in der erforderlichen Reinheit und Feinheit herzustellen.

Man sucht eine nicht zu geringe Anzahl Rüben aus, welche in Form und Größe und nach ihren sonstigen Eigenschaften einen guten Durchschnitt der Gesamtrüben bilden, befreit sie von Köpfen, Schwänzen, sowie durch Waschen oder Abbürsten von Schmutz und zerkleinert sie zu einem tunlichst feinen Brei. Soll der Schmutzgehalt quantitativ bestimmt werden, so werden die Rüben vor und nach dem Waschen gewogen.

Abgewelkte und trockne Rüben nehmen beim Naßputzen bis zu 2% ihres Gewichtes Wasser auf. Durchkältete oder gefrorene Rüben muß man vorher in einem mäßig warmen Raume Zimmertemperatur annehmen bezw. auftauen lassen.

Die so vorbereiteten Rüben oder die Hälfte oder ein Viertel der einzelnen Rüben müssen dann weiter zu einem unfühlbaren, geschliffenen Brei zerkleinert werden — in den Zuckerfabriken selbst kann man hierzu auch die Schnitzel verwenden —.

Zur Herstellung des Breies können dienen die Rübenmühle von Luckow, oder die Pellet-Lomontsche Reibe mit Keilscher Scheibe, oder die für Hand- und Dampfbetrieb eingerichtete Rüben- und Schnitzelschleifmaschine von Kiehle.[1])

Die erste hat folgende Einrichtung (Fig. 267, S. 597):

F = die aus hartem Gußstahl gefertigte Schleifscheibe (sog. Fräser), unten durch die Rübenvorlage R zum Teil verdeckt.
S = Sammelkasten für den geschliffenen Brei.
k = der direkte obere Antrieb mit dem Kugelausrücker a.
K = der Antrieb mittels Vorgelege und dem hierzu gehörigen Ausrücker mit Bremse A.
H = Handantrieb.

Wo derartige Vorrichtungen fehlen, kann man sich auch mit einer Fleischhackmaschine oder mit gewöhnlichen Handreiben oder sog. Gewürzreiben behelfen, jedoch ist zu berücksichtigen, daß die Auslaugung nach einem der folgenden Verfahren um so schneller und vollständiger vor sich geht, je feiner der hergestellte Brei ist.

Zur Auslaugung des Zuckers bedient man sich der kalten oder warmen Digestion mit Alkohol oder mit Wasser.

a) Alkoholverfahren. α) Kalte Digestion nach Stammer. Für die Ausführung der Untersuchung wird in einer passend geformten Neusilberschale die doppelte oder 3-fache Menge der für die einzelnen Polarisationsapparate gültigen Normalgewichte für 200 oder 300 ccm Flüssigkeit abgewogen, nämlich bei doppeltem Normalgewicht:

für Saccharimeter von	Normalgewichte
Soleil-Ventzke-Scheibler mit Zuckerskala	26,048 × 2 = 52,096 g (rund 52,1 g)
Soleil-Duboscq mit Zuckerskala	16,350 × 2 = 32,700 „
Wild mit Zuckerskala	10,000 × 2 = 20,000 „
Mitscherlich, Wild und Laurent mit Kreisgradteilung	15,000[2]) × 2 = 30,000 „.

[1]) Bei den zur Samenzucht dienenden Rüben (Mutterrüben) darf den zu untersuchenden Rüben zur Ermittelung des Zuckergehaltes nur ein geringer Anteil entnommen werden, damit das demnächstige Wachstum nicht geschädigt wird; man benutzt hierfür zweckmäßig die von der Firma Keil & Dolle in Quedlinburg patentierte Samenrüben-Bohrmaschine.

[2]) Ist $^1/_5$ des Normalgewichtes.

Die abgewogene Menge geschliffenen Rübenbreies spült man mittels einer Spritzflasche mit Alkohol von 90 % in einen mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Meßkolben von 200 ccm (oder besser von 201,2 ccm für das erste Saccharimeter),[1]) fügt zu dem Inhalt des Kolbens 4 ccm Bleiessig hinzu, schwenkt um, füllt bis zur Marke mit Alkohol auf und mischt das mit Glasstopfen versehene Kölbchen durch kräftiges Schütteln tüchtig durch. Schon nach wenigen Minuten kann filtriert — wobei der Trichter zur Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung bedeckt wird — und das klare Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert werden.

Hat man die Korrektion für das Volumen des Markes nicht gleich an dem Meßkolben durch eine entsprechende Größe angebracht, sondern genau auf 200 ccm aufgefüllt, so muß man die abgelesene Anzahl Grade um das Volumen des Markes vermindern, also bei Anwendung von 52,1 g Rübenbrei mit 1,2 ccm Mark mit 0,994 multiplizieren. Wenn z. B. abgelesen sind 14,7°, so beträgt der Zuckergehalt der Rübe

$$14{,}7 \times 0{,}994 = 14{,}61\ \%.$$

Hat man nicht die für die einzelnen Apparate gültigen Normalgewichte, sondern andere Gewichtsmengen oder ein Saccharimeter mit Kreisgradteilung angewendet, so ist zu berücksichtigen, daß nach S. 233 bei 17,5° im 200 mm-Rohr 1° Drehung entspricht:

im Polarisationsapparat von	g Saccharose in 100 ccm Lösung	g Glukose in 100 ccm Lösung
Mitscherlich, Laurent, Wild mit Kreisgradteilung	0,7500 g	0,9434 g
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Hänsch } mit Zuckerskala . .	0,26048 „	0,3268 „
Soleil-Duboscq	0,16350 „	0,2051 „

Hat man z. B. 60 g Rübenbrei in 200 ccm Alkohol angewendet und im Mitscherlichschen (Halbschatten-) Apparat im 200 mm-Rohr 5° 38′ = 5,63° abgelesen, so berechnet sich der Zuckergehalt in der Rübe zu

$$\frac{5{,}63 \times 0{,}75 \times 100}{30} = 14{,}07 \text{ und } 14{,}07 \times 0{,}993^{2)} = 13{,}97\ \%.$$

Bei den Apparaten von Ventzke-Soleil-Scheibler und von Soleil-Duboscq wird einfaches weißes helles Lampenlicht in 5—10 cm Entfernung vom Rohr angewendet, bei dem Wildschen Polaristrobometer und den Halbschattenapparaten dagegen homogenes, gelbes Licht, welches durch Einbringen von Chlornatrium in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsenschen Gasbrenners erzeugt wird.

Die Farbenapparate werden aber durch die Halbschattenapparate immer mehr verdrängt.

Als Durchschnittstemperatur der Lösungen gilt 17,5°, d. h. die Zuckerlösungen mit den Normalgewichten für 100 ccm drehen bei 17,5° der Lösung um 100° der Zuckerskala; weicht die Temperatur der letzteren hiervon erheblich ab, so ist nötigenfalls eine entsprechende Korrektion anzubringen.

---

[1]) Das Mark von 52,1 g Rübenbrei nimmt nämlich 1,2 ccm Raum ein. Wenn man nur auf 200 ccm auffüllt, so hat man in Wirklichkeit nur 200 — 1,2 = 198,8 ccm Flüssigkeit, muß daher die Polarisationsgrade mit $\frac{198{,}8}{200} = 0{,}994$ multiplizieren.

[2]) Korrektion für Mark, welches für 60 g Rüben = 1,4 ccm beträgt; daher in 200 ccm nur 198,6 ccm zuckerhaltiger Alkohol, also Korrektur $\frac{198{,}6}{200} = 0{,}993$.

Um den Inhalt der Beobachtungsröhren genau auf eine bestimmte Temperatur zu bringen und darauf zu erhalten, verwendet man vielfach Beobachtungsröhren mit Messingmantel und Wasserumspülung.

Für die Umrechnung der Drehungsbeträge der verschiedenen Polarisationsapparate können folgende Werte dienen (vergl. R. Frühling 1903, 54):

1° Ventzke = 1,5932° Laurent,
1° „ = 0,3469° Wild (Kreisgrade),
1° Laurent = 0,2167° „ „
1° „ = 0,6277° Ventzke,
1° Wild (Kreisgrad) = 4,6147° Laurent,
1° „ „ = 2,8827° Ventzke,
1° „ „ = 7,5281° Wild (Zuckerskala),
1° „ (Zuckerskala) = 0,1328° Wild (Kreisgrade).

β) Das warme Extraktions-Verfahren nach Scheibler-Sickel. Hiernach wägt man 30—40 g der mittels einer Hackmaschine usw. fein zerteilten Schnitzel auf einem Tarierblech ab und bringt sie verlustlos in einen Heberextraktionsapparat (siehe Fettbestimmung S. 222 u. 223), dessen Boden bezw. dessen Heberrohröffnung am Boden man mit einer Scheibe von dünnem, losem Filz bedeckt hat; in das zum Apparat gehörige Meßkölbchen, welches in dem verengten Teile des Halses die Marke 100 ccm trägt und besonders für diese Zwecke angefertigt wird, gibt man 75 ccm absoluten Alkohol, spült mit einem kleinen Teil hiervon die auf dem Tarierblech hängenden Rübenbreireste in das Extraktionsrohr, gießt noch so viel Alkohol nach, bis das Niveau der Flüssigkeit sich nahezu in gleicher Höhe mit der oberen Heberkrümmung befindet, darauf verbindet man das Meßkölbchen mit dem Extraktionsapparat und Kühler, erhitzt den Alkohol entweder mit kleiner Flamme oder besser im kochenden Wasserbade und zieht 1—2 Stunden aus, bis aller Zucker gelöst ist.

Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes am Apparat entfernt man das Kölbchen, setzt die nötige Menge Bleiessig zu, füllt bis zur Marke mit absolutem Alkohol auf, durchschüttelt, filtriert unter Bedecken des Trichters mit einem Uhrglase durch ein trocknes Filter und polarisiert wie üblich im 200 mm-Rohr. Die gefundenen Drehungsgrade, multipliziert mit 0,26048 (beim Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) oder 0,1635 (bei Soleil-Duboscq) oder 0,75 (beim Halbschattenapparate mit Kreisgradteilung usw.), geben die Menge Zucker in der angewendeten Menge Rübenbrei. Angenommen, es sind angewendet 40,50 g Rübenbrei, das alkoholische Filtrat polarisierte 19,2° im S.-V.-Sch., so sind darin $19{,}2 \times 0{,}26048 = 5{,}00$ g Zucker enthalten oder in 100 g Rüben $\frac{5{,}00 \times 100}{40{,}50} = 12{,}34$ g Zucker.

γ) Warme Alkohol-Behandlung nach Tollens-Rapp-Degener. Ein Vielfaches der Normalgewichte für die einzelnen Apparate (nach S. 598), also z. B. $26{,}048 \times 2 = 52{,}096$ g oder rund 52,1 g (für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) von dem mittels der „Schnitzelmühle" zerkleinerten Rübenbrei wird in einen 200 ccm-Kolben, dessen Marke möglichst tief unten liegt, verlustlos eingefüllt und mit Alkohol übergossen, bis der Kolben zu etwa $^4/_5$ gefüllt ist. Der Kolben wird mit einem gut passenden Korkpfropfen verschlossen, welcher ein weites, als Rückflußkühler dienendes Glasrohr trägt, dann in einem Wasserbade 15—20 Minuten lang im ruhigen Sieden des Alkohols gehalten. Hiernach nimmt man den Kolben heraus, spült Kork und Rohr mit 90-grädigem Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis etwa 1 cm hoch über die Marke. Durch abermaliges nur etwa 2 Minuten anhaltendes Einstellen des Kolbens in das heiße Wasser-

bad — bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen — läßt man den Inhalt sich mischen, nimmt sodann heraus, läßt etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde an der Luft erkalten, bringt durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur, setzt 10—15 Tropfen Bleiessig zu, füllt das gesunkene Volumen mit Alkohol wieder bis zur Marke auf, mischt durch Umschütteln, filtriert und polarisiert im 200 mm-Rohr, wie bei a und b.

b) **Wasserverfahren.** α) Die kalte Wasserbehandlung nach Pellet sowie nach Krüger. Von dem wie bei der Alkoholbrei-Behandlung nach S. 598 hergestellten feingeschliffenen Rübenbrei werden die Normalgewichte, also 26,048 g für Ventzke-Soleil usw. (S. 598), oder ein Vielfaches (jedoch nicht mehr als 30 g für 200 ccm) abgewogen und mit Hilfe eines recht weiten, langen Neusilbertrichters in einen 200 ccm-Kolben gefüllt. Der abzuwiegende Rübenbrei muß recht innig gemischt und von kleinen Wurzeln, Fasern usw. befreit sein, was man entweder durch Auslesen mit der Pinzette oder dadurch erreicht, daß man den Brei durch ein grobes Sieb mit 4—5 mm Maschenweite drückt.

Nachdem der Rübenbrei unter Nachspülen mit Wasser in den Kolben gebracht ist, setzt man 4—5 ccm Bleiessig (in der Regel 5 ccm auf je 26,048 g) zu, entfernt den Schaum durch 1—3 ccm Äther, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt kräftig durch, filtriert und polarisiert nach Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure womöglich im 400 mm-Rohr.

Wird im 200 mm-Rohr polarisiert, so sind, weil man das Normalgewicht nicht auf 100, sondern auf 200 ccm gefüllt hat, die Drehungsgrade mit 2 zu multiplizieren. Für das Mark werden hier 1,35 ccm für 26,048 g Rübenbrei gerechnet, weshalb die Drehungsgrade bezw. der Zuckergehalt mit 0,9933 zu multiplizieren sind.

Man kann diese Rechnung auch dadurch umgehen, daß man den Brei statt in ein 200 ccm-Kölbchen in ein solches füllt, dessen Marke 201,35 ccm anzeigt.

Krüger[1]) wendet die kalte Wasserbehandlung noch in anderer Weise an; er setzt voraus, daß der Saftgehalt der Zuckerrübe durchschnittlich 95 % beträgt; demnach sind in dem Normalgewicht $26{,}048 \times 0{,}95 = 24{,}745$ g Saft, die bei Annahme eines durchschnittlichen spezifischen Gewichtes von 1,07 ein Volumen von $\frac{24{,}745}{1{,}07} = 23{,}12$ ccm einnehmen. Werden diese mit 76,88 ccm Wasser versetzt, so erhält man 100 ccm Flüssigkeit, deren Polarisation den Zuckergehalt der Breimenge von 26,048 g ohne weiteres anzeigt. Auf 76,88 g Wasser kommen daher 26,048 g Brei, oder auf 2,951 Teile Wasser 1 Teil Brei oder rund wie 3 : 1. Man verwendet ein gewisses, in einer besonders eingerichteten Pipette abgemessenes Volumen Wasser und wägt dazu den 3. Teil des Wassergewichtes an Rübenbrei ab; faßt z. B. die Pipette 78,2 ccm, so sind 26,067 g Brei abzuwägen, faßt sie 77,5 ccm, so 25,833 g usw. Zu jeder Pipette gehört je nach dem Inhalt ein bestimmtes Normalgewicht. Der Brei wird in Nickelgefäßen (von sämtlich gleichem Gewicht) abgewogen, mit der 3-fachen Menge Wasser versetzt, der Inhalt gemischt, nach 20 Minuten filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert. Die abgelesene Zahl ergibt direkt den Zuckergehalt des untersuchten Breies.

Das Verfahren Krügers ist zwar nicht ganz genau, aber für praktische Zwecke ausreichend und besonders bei Massenuntersuchungen empfehlenswert.

β) Die heiße Wasserbehandlung nach Pellet. Wenn man die Rüben nicht zu einem feinen Brei hat schleifen können, sondern gröberen Rübenbrei anwendet, so kann man auch hier wie bei der Alkoholbrei-Polarisation mit heißem

[1]) Deutsche Zuckerindustrie 1896, 2464.

Wasser behandeln. Die Normalmenge Brei wird in den Kolben gegeben, mit 4—5 ccm Bleiessig versetzt, der Kolben bis zu $^4/_5$ mit Wasser aufgefüllt und $^1/_2$—1 Stunde bei 75—80° im Wasserbade erwärmt; darauf kühlt man ab, entfernt den Schaum durch Äther, füllt bis zur Marke auf, filtriert und polarisiert nach Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure, wie üblich.

Alle diese Verfahren, Alkohol- wie Wasser-, kalte wie warme Behandlung, liefern gute und übereinstimmende Ergebnisse, wenn die angegebenen Vorschriftsmaßregeln beachtet werden. Jedoch ist die warme Alkoholextraktion am genauesten und für wissenschaftliche Untersuchungen am meisten zu empfehlen. Für Massenbestimmungen wendet man die von Müller verbesserte Pelletsche Durchflußröhre an, welche eine ununterbrochene Polarisation gestattet. Die Röhre hat an beiden Enden dicht vor den Deckgläsern zwei Rohrstutzen, durch welche man mittels Hebevorrichtung die Zuckerlösungen ununterbrochen ein- und austreten lassen kann.

2. Untersuchung des Saftes. Dieses ältere, jetzt kaum mehr angewendete Verfahren der Untersuchung der Zuckerrüben für technische Zwecke besteht darin, daß man die von Wurzelfasern, Rübenköpfen und anhaftender Erde usw. befreiten Rüben[1]) entweder zu feinem Brei zerreibt oder mit einer kleinen Scknitzelmaschine zu Schnitzeln zerschneidet, Brei oder Schnitzel zwischen geeigneten dichten Preßtüchern mittels einer Spindel- oder hydraulischen Presse gehörig auspreßt, den in eine Flasche gefüllten Saft durch Evakuieren mittels der Wasserstrahlpumpe von Luft befreit und den Saft zu folgenden Bestimmungen benutzt:

a) Spezifisches Gewicht. Dieses kann mit dem Pyknometer oder noch bequemer mit der Westphalschen Wage ermittelt werden (vergl. unter Milch, S. 449). Unter Umständen wägt man die zur Polarisation abgemessenen 100 oder 50 ccm des Saftes und erfährt auf diese Weise gleichzeitig das spezifische Gewicht. Auch kann man hierfür gute Aräometer verwenden; für Zuckerlösungen insbesondere hat Balling eigene Aräometer angefertigt, welche nicht das spezifische Gewicht, sondern direkt die Zuckerprozente angeben und daher „Saccharometer" genannt werden; hätte man z. B. eine reine Zuckerlösung von 1,07441 spezifischem Gewicht, so würde die Skala des Saccharometers an dem Punkt, bis zu welchem dasselbe in jene Lösung einsinkt, die Zahl 18,0 tragen, die Lösung also in 100 Gewichtsteilen = 18,0 Teile Zucker enthalten.

Später hat Brix die Saccharometerskala von Balling aufs neue berechnet und revidiert; indes haben sich nur geringe Differenzen herausgestellt, welche für die Praxis keine Bedeutung haben. Saccharometergrade (oder Zuckerprozente) nach Balling und Brix sind daher im wesentlichen gleich, indes werden die nach dem spezifischen Gewichte abgelesenen Zuckerprozente bei Rübensäften allgemein als „Grade Brix" aufgeführt. Über die den einzelnen spezifischen Gewichten entsprechenden Grade Brix und Beaumé vergl. am Schluß Tabelle XIII und XIV.

Selbstverständlich bedeuten die für Zuckerrübensaft-Lösung gefundenen Grade Brix nicht reinen Zucker, sondern schließen auch die „Nichtzuckerstoffe" mit ein; sie geben daher einen mehr oder weniger genauen Ausdruck für „gesamte feste Stoffe" des Saftes. Um die wirkliche Zuckermenge des Saftes zu finden, wird ein weiterer Teil des Saftes:

b) zur Bestimmung der Saccharose durch Polarisation verwendet. 100 ccm des Rübensaftes werden in einem Kölbchen, in dessen Halse sich eine Marke für 100 ccm und eine solche für 110 ccm befindet, genau bis zur zweiten Marke — nötigenfalls unter Anwendnng von etwas Äther zur Beseitigung des Schaumes — mit 10 ccm Bleiessig (die Bereitung siehe am Schluß unter Lösungen) versetzt, tüchtig durchgemischt und 10

[1]) Hat man eine größere Anzahl Rüben, so nimmt man entweder nur die Hälfte oder ein Viertel der der Länge nach geteilten Rübe.

bis 15 Minuten ruhig hingestellt. Statt 100 ccm Saft kann man auch 50 ccm und 5 ccm Bleiessig nehmen.[1])

Der geklärte Saft wird durch ein trocknes Faltenfilter filtriert und alsbald polarisiert; um die durch Zusatz von Bleiessig bewirkte Verdünnung auszugleichen, polarisiert man im 220 mm-Rohr, oder wenn man in einem 200 mm-Rohr polarisiert, erhöht man die Zahl um $^1/_{10}$.

In den Zuckerfabriken wird für gewöhnlich der Polarisationsapparat von Soleil-Ventzke-Scheibler angewendet, bei welchem 1 Grad Drehung im 200 mm-Rohr 0,26048 g Saccharose in 100 ccm der polarisierten Flüssigkeit entspricht.

Hat man daher für einen Zuckersaft im 200 mm-Rohr 52,8° Drehung gefunden, so berechnet sich der Zuckergehalt in 100 Raumteilen Saft wie folgt:

$$(52,8 + 5,28) \times 0,26048 = 15,13 \text{ g Zucker in 100 ccm Saft.}$$

Um hieraus den Zuckergehalt in Gewichtsprozenten des Saftes zu finden, muß man diese Zahl noch durch das spezifische Gewicht des Saftes dividieren; ist das letztere zu 1,07397 (entsprechend 17,9° Brix) gefunden, so sind: $\frac{15,13}{1,07397} = 14,08$ Gewichtsprozente Zucker im Saft.

Für den Fabrikbetrieb hat man besondere Hilfstabellen berechnet, aus denen unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen spezifischen Gewichte der Zuckergehalt ohne weiteres in Gewichtsprozenten ersehen werden kann; die Schmitzschen Tabellen tragen dabei auch der (allerdings geringen) Veränderlichkeit der spezifischen Drehung Rechnung.

Für die anderen Polarisationsapparate gelten die S. 599 angegebenen Drehungswerte.

Anmerkung. Da der durch Bleiessig entstehende Niederschlag einen nicht unbedeutenden Raum einnimmt, so wird die im Meßkölbchen bis zur Marke verdünnte Zuckerlösung ein etwas geringeres Volumen als 100 bezw. 50 ccm besitzen; sie ist daher zu konzentriert und fällt bei Zuckerrübensäften der abgelesene Zuckergehalt um etwa 0,15—0,17 %, bei Füllmassen, bei dem sog. 2. und 3. Produkt um 0,25 %, bei Melassen um 0,63 % zu hoch aus. Um diese Zahlen muß daher das Ergebnis der Untersuchungen vermindert werden, um ganz richtige Zahlen zu erhalten.

Statt Bleiessig wird auch nach Scheiblers Vorgange wohl Tonerdehydrat[2]) als Klärmittel angewendet; dasselbe eignet sich aber mehr zur Beseitigung von Trübungen als zum Entfernen von Farbstoffen.

Wird eine zuckerhaltige Flüssigkeit durch Bleiessig allein nicht hell und klar, so wendet man auch wohl gleichzeitig Knochenkohle an; hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß letztere je nach ihrer Beschaffenheit eine verschiedene Menge Zucker absorbiert. Man muß daher in jedem Falle das Absorptionsvermögen der Knochenkohle gegen reine Saccharoselösungen feststellen und darnach eine Korrektion anbringen; 3—6 g getrocknete Knochenkohle absorbieren z. B. aus Zuckerlösungen mit den Normalgewichten Zucker (S. 598) zwischen 0,3—0,5 % Zucker und sind daher die Ergebnisse um diese Zahlen zu erhöhen.

c) Bestimmung der Nichtzuckerstoffe (Wasser) und des Reinheitsquotienten. Unter „Reinheitsquotienten" versteht man die Zahl, welche angibt, wieviel Prozente Zucker in 100 Gewichtsteilen Trockensubstanz des Saftes enthalten sind. Ein Rübensaft ist um so besser, je größer dieser Quotient ist, und umgekehrt.

Für gewöhnlich betrachtet man die Angabe der Brixschen Spindel oder die nach dem spezifischen Gewicht abgelesenen Saccharometergrade als Angabe der Trockensubstanz

---

[1]) Sollten die Rübensäfte auf diese Weise nicht klar werden, so mißt man mit der Pipette 100 oder 50 ccm ab und versetzt diese in einem Kölbchen mit der doppelten Menge Bleiessig; die gefundenen Grade müssen dann um $^1/_5$ statt um $^1/_{10}$ erhöht werden.

[2]) Dasselbe wird durch Fällen von Aluminiumsulfat oder Alaun mit Ammoniak und Auswaschen des Niederschlages bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewonnen.

des Saftes und berechnet, wenn wie oben für einen Zuckersaft 18,0° Brix und 14,08°, Zucker gefunden sind, den Reinheitsquotienten nach der Gleichung:

$$x : 100 = 14{,}08 : 18{,}0 \text{ oder } x = \frac{100 \times 14{,}08}{18{,}0} = 78{,}2\,\%.$$

Dieses ist aber nur der scheinbare Reinheitsquotient; um den wirklichen Reinheitsquotienten zu finden, muß man den Gehalt des Rübensaftes an Wasser bezw. an Trockensubstanz direkt ermitteln.

Man bringt zu dem Zweck in trockne flache Porzellanschälchen etwa 20 g abgesiebten geglühten Quarzsand und ein entsprechend kleines Glasstäbchen, wägt, gibt 10 bis 20 ccm Rübensaft hinzu, wägt wieder und stellt das Ganze nach innigem Vermischen des Saftes mit dem Sand in einen Trockenschrank; läßt sich der Zuckersaft nicht gleich mit dem Sand innig vermengen, so stellt man das Schälchen 15—30 Minuten in den Trockenschrank, bis der Saft flüssiger geworden ist, verreibt alsdann die Masse miteinander und trocknet bei 105—110° bis zur Beständigkeit des Gewichtes.

Die Differenz zwischen der Summe (Wasser + Zucker) von 100 gibt die Menge Nichtzucker; ist also z. B. der Wassergehalt zu 82,42 % gefunden, so ist

Wasser	82,42 %,
Zucker	14,08 „
also Nichtzucker . .	3,50 „

oder der wirkliche Reinheitsquotient $\frac{14{,}08 \times 100}{17{,}58} = 80{,}09\,\%$.

Durch Multiplikation des gefundenen Zuckergehaltes mit den Reinheitsquotienten (scheinbarem oder wirklichem) und durch Division mit 100 erhält man die Stammersche Wertzahl (scheinbare oder wirkliche), also $\frac{14{,}08 \times 78{,}2}{100} = 11{,}01$ (scheinbare Wertzahl) und $\frac{14{,}08 \times 80{,}09}{100} = 11{,}38$ (wirkliche Wertzahl).

3. Bestimmung des Wassers. Die Bestimmung des Wassers wird gewöhnlich mit dem Rübenbrei ausgeführt. Etwa 10 g des Breies werden in einen flachen Tiegel (von Kupfer oder Nickel oder Porzellan von etwa 5—6 cm oberem Durchmesser und 3 cm Höhe) abgewogen, darin tunlichst locker geschichtet, anfänglich bei 50—60°, zuletzt bei 105—110° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Hat man „geschliffenen“ Brei, so verreibt man denselben zweckmäßig mit in dem Tiegel vorher ausgetrockneten Quarzsande.

Soll für eine ausführliche Untersuchung der Zuckerrübe eine größere Menge lufttrockner Rübenmasse gewonnen werden, so verfährt man wie bei „Futterrüben“ nach S. 266.

4. Bestimmung des Mark- bezw. Saftgehaltes. a) Durch Auswaschen des Rübenbreies. Etwa 20 g des möglichst feinen und von gröberen Stücken gänzlich freien Breies werden auf einem Tarierblech von Neusilber abgewogen, in ein Becherglas gebracht, mit etwa 400 ccm Wasser übergossen und damit unter Umrühren 20—25 Minuten in Berührung gelassen. Darauf saugt man die überstehende Flüssigkeit mittels der Wasserstrahlpumpe ab, indem man in das Becherglas ein trichterförmig ausgezogenes Glasrohr taucht, dessen trichterförmiger Ansatz (von 1,5 cm Weite) mit einem enganschließenden Pfropfen von feinem Filz (Klavierfilz) versehen ist. Sobald der Rückstand im Becherglase hinreichend trocken erscheint, gießt man neues Wasser auf den Rückstand und wiederholt diese Behandlung so oft, wie noch lösliche Stoffe an das Wasser abgegeben werden (vergl. auch S. 219, Fig. 33).

Schließlich bringt man den Rückstand auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, spült die an dem Filzfilter hängenden Reste vollständig aufs Filter, wäscht noch einige Zeit mit heißem Wasser aus, zuletzt 2—3-mal mit Alkohol, darauf mit Äther, trocknet den Filterrückstand anfangs bei mäßiger Temperatur, später vollständig bei 100—110°, wägt und verascht. Die Asche (abzüglich der Filterasche) wird von dem Gesamttrockenrückstand abgezogen und der Rest als aschefreies Mark in Rechnung gebracht.

Angenommen, es sind 20,0 g Rübenbrei angewendet, welche 0,889 g Trockenrückstand mit 0,012 g Asche ergeben haben, so beträgt der Markgehalt 0,877 g oder 4,38 %; es sind dann 100 — 4,38 = 95,62 % Saft in der Rübe.

b) Durch Berechnung. Man kann auch den Trockensubstanzgehalt der Rübe und den des Saftes bestimmen und so den Saftgehalt der Rübe nach der Gleichung:

$$\text{Saftgehalt } x = \frac{100\,(100 - a)}{100 - b}$$

berechnen, worin a den Trockensubstanzgehalt der ganzen Rübe, b den des Saftes bedeutet.

Dieses Verfahren ist aber umständlicher und weniger genau, weil sich der zuckerreiche Rübensaft nur sehr schwierig austrocknen läßt.

III. Dünnsaft, Dicksaft, Sirupe, Melassen, Füllmassen, Rohzucker, Absüfswasser und Abfalllauge.[1]

1. Bestimmung des Zuckers. Der Dünnsaft pflegt genau wie vorstehend der Rübensaft untersucht zu werden. Bei Dicksaft, Sirupen, Melassen, Füllmassen und Rohzucker wird entweder das Normalgewicht (vergl. S. 598) abgewogen oder sie werden stärker verdünnt und der Gehalt wie üblich berechnet.

Angenommen, es seien 12,121 g Füllmasse in 50 ccm Wasser gelöst und das Filtrat polarisiere im 200 mm-Rohr im Ventzke-Soleil-Scheiblerschen Apparat 75,6°, so entsprechen diese = 75,6 × 0,13024 = 9,846 g Zucker oder in Prozenten: 12,121 : 9,846 = 100 : x (x = 81,2 %). Bei Verdünnung auf 100 ccm statt auf 50 ccm wäre statt mit 0,13024 mit 0,26048 zu multiplizieren, dann aber auch nur die halbe Drehung gefunden worden.

Sind weiter z. B. 25,5 g Melasse mit heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit Bleiessig geklärt, auf 250 ccm aufgefüllt und hat das Filtrat in dem genannten Apparat 18,1° polarisiert, so enthält die Lösung in 50 ccm = 18,1 × 0,13024 = 2,3573 g Zucker, oder da 50 ccm der Lösung = $\frac{25,5}{5}$ = 5,1 g Melasse entsprechen, so enthält dieselbe in Prozenten:

5,1 : 2,3573 = 100 : x (x = 46,2 % Zucker).

Wenn man wie sonst auf 100 ccm zurückführt, so sind die Drehungsgrade mit 0,26048 zu multiplizieren; 100 ccm der Lösung enthalten aber 25,5 × $\frac{2}{5}$ = 10,2 g Melasse, so daß bei Berechnung auf Prozente dasselbe Ergebnis herauskommt.

Die Absüßwässer (von den Filtern, Diffuseuren, Osmoseapparaten usw.) müssen bei dem geringen Zuckergehalt für Zwecke der Polarisation erst unter Zusatz von einigen Tropfen Natriumkarbonatlösung oder Kalkmilch auf dem Wasser-

[1]) Vergl. R. Frühling, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien usw. Braunschweig 1903.

bade eingedickt werden. Angenommen, es seien 500 ccm des Absüßwassers auf 50 ccm eingedampft, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, mit einigen Tropfen Bleiessig geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt und das Filtrat habe im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat 2,6° polarisiert, so enthalten die 100 ccm = 2,6 × 0,26048 = 0,68 g Zucker, also das Absüßwasser in Prozenten:

$$500 : 0{,}68 = 100 : x \quad (= 0{,}14\,\%\ \text{Zucker}).$$

Die Abfalllauge von der Reinigung des Kalksaccharates wird in folgender Weise auf Zucker untersucht: 50 ccm derselben werden erst mit Essigsäure neutralisiert, der Überschuß an letzterer tropfenweise mit einer Lösung von Natriumkarbonat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag von Calciumkarbonat entsteht, darauf in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, mit Bleiessig geklärt und zur Marke aufgefüllt. Angenommen, das Filtrat habe im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat 5,6° polarisiert und die gleichzeitige Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Lauge habe 1,0426 ergeben, so ist: 5,6 × 0,26048 = 1,4587 g in 100 ccm halbverdünnter Lauge, also in der ursprünglichen Lauge 1,4559 × 2 = 2,9174 Volumprozent Zucker

$$\text{oder } \frac{2{,}9174}{1{,}0426} = 2{,}80 \text{ Gewichtsprozent.}$$

Bei Benutzung der anderen Polarisationsapparate werden die diesen Drehungsgraden entsprechenden Werte (S. 599) bei der Berechnung zugrunde gelegt.

2. Bestimmung der Saccharose neben Invertzucker usw. a) Durch Polarisation. Die Drehungsgrade entsprechen bei den Zwischenprodukten, besonders bei den Nachprodukten aus der Melasseverarbeitung nicht immer wirklicher Saccharose; denn dieselben enthalten vielfach nicht unerhebliche Mengen Verbindungen von anderem und wie bei Invertzucker von entgegengesetztem Drehungsvermögen. Wenngleich in der Praxis der Zuckerfabrikation der Gehalt einfach nach den Drehungsgraden bemessen wird, so mag hier doch erwähnt werden, wie bei einem Gehalt an Invertzucker und sonstigen invertierbaren Stoffen der wahre Saccharosegehalt durch Polarisation gefunden werden kann.

Man polarisiert nämlich vor und nach der Inversion bei einer bestimmten Temperatur (T) und setzt die durch die Inversion bewirkte Drehungsverminderung (S) in die Clergetsche, später von Tuchschmid verbesserte Formel, nämlich:

$$\text{R (gesuchter Saccharosegehalt)} = \frac{100\ \text{S}}{142{,}66 - (0{,}5 \times \text{T})}.$$

Es wird das halbe Normalgewicht des Zuckerproduktes abgewogen, also 13,024 g in 100 ccm für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat, und diese Lösung nach der Klärung wie üblich polarisiert.

Dieselbe Menge Substanz übergießt man in einem 100 ccm-Kölbchen mit 75 ccm Wasser, fügt 5,0 ccm konzentrierte reine Salzsäure von 1,18 spezifischem Gewicht hinzu, erwärmt $7^1/_2$ Minuten[1]) in einem Wasserbade von 67—70°, kühlt etwas ab, übersättigt schwach mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, säuert mit Essigsäure wieder an, kühlt vollständig auf die Anfangstemperatur ab, füllt

[1]) Nach der ursprünglichen Vorschrift soll man in 50 ccm Wasser lösen und 15 bis 20 Minuten erwärmen. Dammüller, Strohmer und Cech weisen aber darauf hin, daß auf diese Weise Invertzucker zerstört werde.

ohne mit Bleiessig zu klären,[1]) mit Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtriert und polarisiert.

Angenommen, ein Nachprodukt habe, auf Normalgewicht berechnet, im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat vor der Inversion + 93,4° polarisiert, nach der Inversion — 15,0°, so ist letztere Drehung wegen der Verdünnung von 50 ccm auf 100 ccm nochmals mit 2 zu multiplizieren, also beträgt die ganze Drehungsverminderung 93,4 + 15 × 2 = 123,4°; ist die Temperatur der Lösung 20° gewesen, so ist nach obiger Formel der wahre Saccharosegehalt:

$$R = \frac{100 \times 123{,}4}{142{,}66 - (20 \times 0{,}5)} = \frac{12340}{132{,}66} = 93{,}0\ \%,$$

oder da $\frac{100}{142{,}66 - (20 \times 0{,}5)} = \frac{100}{132{,}66} = 0{,}7538$ ist, so kann man auch die gesamte Drehungsverminderung mit 0,7538 (also 123,4 × 0,7538 = 93,0) multiplizieren.

Die Konstante 142,66 setzt die Anwendung des halben Normalgewichtes (13,024 g) bei der Beobachtung voraus. Hat man eine andere Zuckermenge in der invertierten und polarisierten Lösung, so ändert sich die Konstante und ist z. B.:

für g Zucker in 100 ccm		für g Zucker in 100 ccm	
1,0	= 141,85	10,0	= 142,46
2,5	= 141,95	12,5	= 142,63
5,0	= 142,12	15,0	= 142,75
7,5	= 142,28	20,0	= 143,13.

(Vergl. die zolltechnischen Vorschriften weiter unten.)

b) Durch Gewichtsanalyse. Bei geringen Mengen Invertzucker in den Fabrikationserzeugnissen bestimmt man den Invertzucker gewichtsanalytisch, wobei man jedoch, wenn ein Überschuß von Kupferlösung[2]) auf ein Gemenge von viel Saccharose und wenig Invertzucker einwirkt, besondere Korrektionen anbringen muß.

Man verfährt dann nach A. Herzfeld z. B. für Rübenzucker, welcher weniger als 1 % Invertzucker enthält, wie folgt:

25 g der Probe werden mit Bleiessig zu 100 ccm gelöst, 60 ccm des Filtrats zur Entfernung des Bleies mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium versetzt und zu 75 ccm aufgefüllt; hiervon werden 50 ccm (= 10 g Substanz) mit 50 ccm Fehlingscher Lösung erhitzt, das Kochen 2 Minuten lang unterhalten und das ausgeschiedene Kupferoxydul als Kupfer gewogen. Folgende Tabelle gibt die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker direkt in Prozenten:

Milligramm Kupfer	Prozent Invertzucker
50	0,050
100	0,300
150	0,562
200	0,847
250	1,127.

E. Meißl hat nach seinem Verfahren S. 230 in derselben Weise solche Korrektionswerte für Gemische von 90—99 % Saccharose und 10—1 % Invertzucker aufgestellt und z. B. folgende Beziehungen gefunden:

[1]) Zeigt sich die Flüssigkeit gefärbt, so wird sie nach der Behandlung mit Salzsäure mit 0,5—1,0 g Blutkohle geschüttelt und schließlich durch ein doppeltes trocknes Filter filtriert.

[2]) Wenn man dagegen einen Überschuß von Kupferlösung vermeidet, also genau nach dem Soxhletschen Titrier-Verfahren S. 227 verfährt, so wird nach E. Meißls Versuchen durch die Saccharose keine Fehlingsche Lösung verbraucht.

Reine Invertzuckerlösungen		1 % Invertzucker, 99 % Saccharose		5 % Invertzucker, 95 % Saccharose		10 % Invertzucker. 90 % Saccharose	
Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg
96,0	50	131,5	50	103,2	50	98,0	50
142,9	75	182,0	75	153,6	75	146,0	75
188,9	100	230,0	100	203,3	100	192,7	100
233,2	125	227,5	125	249,0	125	238,2	125
276,8	150	323,6	150	293,4	150	284,0	150
318,9	175	370,8	175	337,0	175	327,8	175
360,3	200	417,3	200	379,3	200	371,1	200
400,1	225	—	—	420,1	225	409,2	225
428,2	245	—	—	439,7	245	436,1	245

E. Wein hat für die jedem einzelnen Gewicht Kupfer entsprechende Menge Invertzucker größere Tabellen berechnet, auf welche verwiesen sei.[1])

Da 1 Teil Invertzucker (bei 17,5°) die optische Wirkung von 0,34 Teilen Saccharose aufhebt, so pflegt man den gefundenen Gehalt an Invertzucker nach Meißls Vorschlage auch mit 0,34 zu multiplizieren und diese Zahl zu dem Drehungswert zu addieren, um den wahren Gehalt an Saccharose zu finden.

Angenommen, ein Nachproduckt habe 88,7° Drehung ergeben, der Invertzucker sei zu 0,59 % gefunden; demnach wären durch die linksdrehende Wirkung des letzteren $0{,}59 \times 0{,}34 = 0{,}20$ % Saccharose verdeckt, also der wirkliche Gehalt an Saccharose $= 88{,}7 + 0{,}2 = 88{,}9$ %.

Dieses Verfahren gilt aber nur für den festen Kolonialzucker als zulässig, nicht aber für die Zuckerabläufe aller Art, da in diesen der Invertzucker häufig inaktiv ist.

Um einen Zuckerablauf darauf zu untersuchen, ob er weniger als 2 % Invertzucker enthält, verfährt man nach der zolltechnischen Vorschrift wie folgt:

In einer vorher tarierten Porzellanschale werden genau 10 g des Zuckers oder des vorher durch Erwärmen dünnflüssig gemachten Ablaufs abgewogen, in etwa 50 ccm warmem Wasser gelöst, in der Schale oder in einem Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm Inhalt — bei starker Trübung der Zuckerlösung nach der Filtration — mit 50 ccm Fehlingscher Lösung (25 ccm der Kupferlösung und 25 ccm der Seignettesalzlösung) versetzt, zum Kochen erhitzt und 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Absetzen des Niederschlages hält man den Kolben gegen das Licht und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau ist. Erscheint dieselbe noch blau, so sind weniger als 2 % Invertzucker vorhanden.

Ist die Flüssigkeit nicht mehr blau, so löst man abermals 10 g Zucker oder Zuckerablauf in 100 ccm Wasser,[2]) pipettiert hiervon 2, 4, 6, 8 ccm (also 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 g Zucker entsprechend) in ein Reagensgläschen, mischt jede Probe mit 5 ccm Fehlingscher Lösung und erhitzt dieselben der Reihe nach zum Kochen. Bleibt die Flüssigkeit bei Anwendung von 4 ccm der Zuckerlösung noch blau, ist sie aber bei 6 ccm derselben entfärbt, so darf man zur quantitativen Bestimmung des Invertzuckers auf 50 ccm Fehlingsche Lösung nur 4 g des Zuckers oder des Zuckerablaufes verwenden, dagegen 6 g desselben, wenn die 5 ccm Fehlingsche Lösung durch 6 ccm obiger Zuckerlösung noch blau erscheinen, durch 8 ccm derselben aber entfärbt werden.

3. Bestimmung der Raffinose. In ähnlicher Weise wie der Invertzucker wird auch nach R. Creydt[3]) die Raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$), welche sich bei der

[1]) E. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. Stuttgart 1885.

[2]) Dieselben werden, wenn nötig, mit etwas Bleiessig, aber unter Vermeidung eines größeren Überschusses geklärt.

[3]) Zeitschr. d. deutschen Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1888, 972.

Entzuckerung von Melasse durch Strontian bildet und 1,57-mal so stark nach rechts dreht als Saccharose, durch Polarisation vor und nach der Inversion bestimmt.

A. Herzfeld und Dammüller[1]) haben diesem Verfahren folgende genaue Form gegeben:

Das halbe Normalgewicht (nämlich 13,024 g für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) von raffinosehaltigen Zuckerprodukten wird im 100 ccm-Kolben in 75 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Salzsäure (von 38,8 % Gehalt an HCl) $7^1/_2$—10 Minuten auf 67—70° erwärmt. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke und Klären mit durch Salzsäure ausgewaschener Knochen- oder Blutkohle wird die Beobachtung bei 20° ausgeführt. Zur Berechnung des Ergebnisses dienen folgende 2 Formeln:

$$Z\ (\text{Saccharose}) = \frac{0{,}5182\,P - J}{0{,}8390} \quad \text{und} \quad R\ (\text{Raffinose}) = \frac{P - Z}{1{,}852},$$

in welchen P = direkte Polarisation,

J = Polarisation nach der Inversion für das ganze Normalgewicht mit Umkehrung des Vorzeichens bedeutet.[2]) Vergl. auch weiter unten unter „Amtl. Vorschriften“.

Hat man bei einer anderen (t) Temperatur als 20° polarisiert, so berechnet sich die Größe für die Temperatur 20° nach der Formel:

$$J_{20} = J_t + 0{,}0038\,S\,(20 - t),$$

worin S die Drehungsverminderung in der Clergetschen Formel bedeutet.

Diese Formeln, sowie Tabellen und Anweisungen zur Anwendung sind in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 18. Juni 1903 enthalten (vergl. weiter unten).

B. Tollens[3]) hält folgende Formel:

$$Z = \frac{0{,}5182\,P - J}{0{,}8448}$$

für richtiger.

Th. Breyer[4]) hat vorstehendes Verfahren auch für andere Temperaturen als 20° eingerichtet.

Wenn in den auf Raffinose zu untersuchenden Erzeugnissen 2 % Invertzucker und mehr vorhanden sind, liefert das Verfahren keine genauen Ergebnisse mehr. Um auch in diesen Fällen die Untersuchung zu ermöglichen, bestimmt J. Wortmann[5]) zuerst den Invertzucker durch Fehlingsche Lösung, setzt die von diesem herrührende Linksdrehung in die Rechnungen ein und berechnet den Gehalt nach umfangreichen Formeln, auf welche ich nur verweisen kann.

---

[1]) Zeitschr. d. deutschen Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1889, 722 u. 742; desgl. **40**, 265.

[2]) Da die Polarisation nach der Inversion stets negativ (—) ist, so ist der Betrag der Linksdrehung, da — (— J) = + J ist, stets zu addieren und lautet die Formel in Wirklichkeit: $Z = \frac{(0{,}5182 \times P + J)}{0{,}8390}$.

Polarisiert ein Nachprodukt z. B. vor der Inversion = + 94,5, nach der Inversion = — 13,8°, so berechnet sich der Gehalt an Saccharose nach der Formel zu 90,6 %, da

$$Z = \frac{(0{,}5182 \times 94{,}5) + (2 \times 13{,}8)}{0{,}8390} = \frac{76{,}0218}{0{,}8390} = 90{,}6 \text{ ist.}$$

[3]) Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1890, **19**, 131.

[4]) Chem.-Ztg. 1889, **13**, 559.

[5]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches **39**, 767.

J. W. Gunning[1]) behandelt die raffinosehaltigen Zuckererzeugnisse zuerst mit Methylalkohol, worin die Raffinose löslich ist, und untersucht die raffinosereiche Lösung nach Entfernung des Methylalkohols vor und nach der Inversion.

R. Creydt[2]) schlägt auch vor, die Raffinose durch Überführung in Schleimsäure mittels Salpetersäure zu bestimmen, hat aber bis jetzt noch kein bestimmtes Verhältnis zwischen Raffinose und Schleimsäure angegeben.

4. Bestimmung des Wassers. In ein flaches Porzellanschälchen bringt man 20—25 g ausgeglühten Quarzsand, sowie ein kleines Glasstäbchen und wägt das Ganze; darauf gibt man die betreffenden Zuckererzeugnisse (bei Füllmassen und Melassen 4—5 g, bei Dicksäften 8—10 g, bei Dünnsäften usw. entsprechend mehr) und wägt abermals; die Dünnsäfte lassen sich gleich mit dem Sande mittels des Glasstäbchens vermischen; bei Melasse usw. stellt man das Schälchen 15—30 Minuten bezw. so lange in den auf 100° erwärmten Trockenschrank, bis sich die Masse verflüssigt hat und breiartig mit dem Sande vermischen läßt. Dann trocknet man im Trockenschrank 4—6 Stunden bei 105—110°, wägt nach dem Erkalten und wiederholt das Trocknen $^1/_2$—1 Stunde, bis Beständigkeit des Gewichtes eingetreten ist.

Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt sich bei derartigen Säften ein Austrocknen bei 100° im Vakuum.

5. Bestimmung der Asche. Zur Bestimmung der Asche in zuckerhaltigen Flüssigkeiten muß man eine abgewogene Menge erst eindunsten, dann verkohlen, die Kohle mit Wasser ausziehen und schließlich unter Zuhilfenahme von Sauerstoff verbrennen (vergl. S. 195).

Oder man verfährt zur Beschleunigung auch nach Scheiblers Vorschlage in der Weise, daß man die zuckerhaltige Flüssigkeit (etwa 3 g Trockensubstanz entsprechend) in eine flache Platinschale gibt, zur Trockne bringt, dann mit reiner konzentrierter Schwefelsäure vollständig durchfeuchtet, nach einigen Minuten über einer möglichst großen Flamme erhitzt und schließlich im Gasmuffelofen völlig weiß brennt.

Da der mit Schwefelsäure vermischte Zuckerrückstand aufbläht und sogar beim Erhitzen die kohlige Masse über die Schalewandung übersteigt, so empfiehlt es sich, die Schale mit einem äußerst sauberen Dreifuß auf Glanzpapier zu stellen, um die übergestiegenen Kohlenteilchen wieder in die Schale zurückfüllen zu können.

Von der bei Anwendung von Schwefelsäure erhaltenen Asche werden 10 % abgezogen. Zur Bestimmung der einzelnen Aschenbestandteile verfährt man nach S. 200.

6. Bestimmung der Farbe. Zur Bestimmung der Farbe der verschiedenen zuckerhaltigen Fabrikationserzeugnisse und auch zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Knochenkohle dient allgemein das Stammersche Farbenmaß, welches nach Stammers Beschreibung (Fig. 268, S. 611) besteht:

1. Aus der weiten Saftröhre I, unten durch eine Glasscheibe geschlossen, oben offen und seitlich mit einer Erweiterung zum Ein- und Ausgießen der Flüssigkeiten. Die Saftröhre ist an dem Stativ mittels zweier Schrauben befestigt und kann erforderlichenfalls (behufs Reinigung usw.) leicht abgenommen werden.

2. Aus der Maßröhre III, unten mit einer Glasscheibe verschlossen und innerhalb der Saftröhre I beweglich.

3. Aus der Farbenglasröhre II, mit III fest verbunden, unten offen, oben mit dem Farbenglas bedeckt; sie ist mit ihrem unteren Ende mittels zweier Ringe mit Schrauben

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, **28**, 45.

[2]) Ebenda 1894, **33**, 255. Vergl. hierzu J. Herzfeld ebendort S. 256 und Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie **40**, 265.

fest, aber leicht lösbar mit der Gleitplatte verbunden, welche gemeinschaftlich mit anderen Führungen die senkrechte Verschiebung der verbundenen Röhren II und III sichern. Der Grad dieser Verschiebung wird an der Rückseite des Stativs mittels Indikators an einer Millimeterskala abgelesen, deren Bruchteile noch geschätzt werden können.

Das Farbenglas besteht aus zwei verbundenen Glasscheiben; die so hervorgebrachte Färbung ist als Normalfarbe mit 100 bezeichnet. Außerdem sind dem Instrumente zwei einfache Farbengläser beigegeben, die an Stelle des Normalglases benutzt werden können; man erhält so die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunklen Flüssigkeiten. Außerdem befindet sich an dem Instrumente ein matter, weißer Spiegel, der das gleichmäßig zerstreute Licht in passendem Winkel von unten in die Röhren wirft, und über den Röhren eine Augenkapsel V. Letztere enthält eine optische Vorrichtung, infolge derer die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar aneinanderstehende Halbkreise (wie beim Polarisationsinstrumente) erscheinen; die Einstellung wird dadurch wesentlich erleichtert und genauer gemacht. Bei der einfacheren Form des Instrumentes ist nur eine Kapsel ohne optischen Apparat vorhanden; die zu vergleichenden Farben stellen sich dann als zwei nebeneinander liegende Kreise dar.



Fig. 268. Stammers Farbenmaß.

Man stellt das Instrument so gegen das Licht und gibt dem Spiegel eine solche Neigung, daß beim Hineinsehen durch die Augenkapsel und nach Entfernung des Farbenglases die Sehfelder beider Röhren hell erscheinen. Nun legt man das Farbenglas mit seiner Fassung auf die Röhre II und füllt die Flüssigkeit, deren Farbe gemessen werden soll und die vollkommen klar (also bei wahrnehmbarer Trübung durch doppeltes Filtrierpapier filtriert) sein muß, in die Saftröhre I, welche ebenso wie die Maßröhe III mit ihrer Glasscheibe und Schraubenkapsel vollkommen dicht verschlossen wird. (Die Verschlußschraube bestreicht man zweckmäßig mit etwas Talg. Nun verschiebt man die verbundenen Maß- und Farbenröhren II und III so weit, bis die Farbe der zwischen den beiden Deckgläschen der beiden Röhren I und II befindlichen Flüssigkeitsschicht derjenigen des Farbengläschens entspricht, indem beide von oben bei dem Lichte betrachtet werden, welches von dem Spiegel aufwärts durch die Röhre reflektiert wird. Der Nullpunkt der

Skala entspricht der unmittelbaren Berührung der Deckgläschen der Saft- und der Maßröhre; eine solche kann aber infolge des Vorhandenseins einer Verschlußkapsel bei III nicht stattfinden, aus diesem Grunde läßt sich das Maßrohr nicht gänzlich bis zum Nullpunkt der Skala herabschieben. Auch ist bei Verschluß der Röhren ein etwa einzulegender Gummiring nur zwischen Glas und Kapsel, nicht zwischen Glas und Rohr einzulegen oder so dünn zu nehmen, daß seine Dicke vernachlässigt werden kann.

Der Stand der Maßröhre oder die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann an der Skala der Rückseite des Instrumentes abgelesen. Man tut wohl, einigemal einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältnis zu der Dicke der Schicht steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen, und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt wird, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividiert. Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, hat Stammer nachstehende Tabelle berechnet, welche die den Ablesungen entsprechenden Farbenzahlen direckt angibt:

mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe
1	100,00	15	6,67	29	3,54	43	2,33	57	1,75	71	1,41	85	1,18	98	1,02
2	50,00	16	6,25	30	3,33	44	2,27	58	1,72	72	1,39	86	1,16	99	1,01
3	33,33	17	5,88	31	3,23	45	2,22	59	1,69	73	1,37	87	1,15	100	1,00
4	25,00	18	5,55	32	3,13	46	2,17	60	1,67	74	1,35	88	1,14	110	0,90
5	20,00	19	5,26	33	3,03	47	2,13	61	1,64	75	1,33	89	1,12	120	0,83
6	16,67	20	5,00	34	2,94	48	2,08	62	1,61	76	1,32	90	1,11	130	0,77
7	14,29	21	4,76	35	2,86	49	2,04	63	1,59	77	1,30	91	1,10	140	0.71
8	12,50	22	4,55	36	2,78	50	2,00	64	1,56	78	1,28	92	1,09	150	0,67
9	11,11	23	4,35	37	2,70	51	1,96	65	1,54	79	1,27	93	1,08	160	0,63
10	10,00	24	4,17	38	2,63	52	1,92	66	1,52	80	1,25	94	1,06	170	0,59
11	9,09	25	4,00	39	2,56	53	1,89	67	1,49	81	1,24	95	1,05	180	0.56
12	8,33	26	3,85	40	2,50	54	1,85	68	1,47	82	1,22	96	1,04	190	0.53
13	7,69	27	3,70	41	2,44	55	1,82	69	1,45	83	1,20	97	1,03	200	0,50
14	7,14	28	3,67	42	2,38	56	1,79	70	1,43	84	1,19				

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Sollen mehrere Beobachtungen nacheinander ausgeführt werden, so genügt nach dem Ausgießen der untersuchten Lösung das Ausspülen der Röhre mit der neu zu beobachtenden Flüssigkeit. Im anderen Falle löst man die Schraube der Ringe, welche die Farbenröhre mit der Schiebevorrichtung verbinden, nimmt die Röhren II und III heraus und reinigt die Saft- und Maßröhre in gewöhnlicher Weise.

Zur Ausführung der Untersuchung löst man von einem Zucker (bezw. von einem zuckerhaltigen Saft), dessen Gehalt an reinem Zucker durch Polarisation bestimmt ist, etwa 20 g oder mehr zu 100 ccm Flüssigkeit und ermittelt auf die beschriebene Weise deren Farbe; die berechnete oder in der Tabelle gefundene Zahl bezieht man auf 100 Gewichtsteile reinen Zuckers. Angenommen, 20 g Rohzucker von 90,5 %, zu 100 ccm aufgelöst, haben 16,0 mm Höhe bedurft, um Farbengleichheit im Apparat zu bewirken, so ist die Farbe $= \frac{100}{16,0} = 6,25$.

Da die angewendeten 20 g Rohzucker nach der Gleichung:

$$100 : 90,5 = 20,0 : x \ (= 18,1 \text{ g})$$

18,1 g reinen Zucker enthalten, so beträgt die Farbenzahl auf 100 Gewichtsteile reinen Zucker bezogen:

$$18,1 : 6,25 = 100 : x$$
$$x = 34,5,$$

welche Zahl die Farbe des untersuchten Rohzuckers für 100 Teile darin enthaltenen reinen Zuckers ausdrückt.

7. Bestimmung der Reinheit bezw. des Rendements oder der Ausbeute. Wenn man Wasser, Zucker und Asche in den zuckerhaltigen Fabrikationserzeugnissen addiert und die Summe von 100 abzieht, erhält man aus der Differenz die „organischen Nichtzuckerstoffe".

Die Reinheit oder der Quotient wird gefunden, indem man den Zuckergehalt auf 100 Teile wirkliche Trockensubstanz bezieht (vergl. S. 603).

Unter Ausbeute, Rendement oder Raffinationswert (bei Rohzucker) versteht man die Zahl, welche angibt, wieviel an kristallisiertem Zucker bei dem Raffinationsprozeß aus einem Rohzucker zu gewinnen bezw. „auszubringen" ist.

Hierbei nimmt man an, daß durch 1 Gewichtsteil der in dem Rohzucker enthaltenen löslichen Salze (also ausschl. Sand usw.) 5 Gewichtsteile Saccharose am Kristallisieren verhindert und der Melasse zugeführt werden.

Man löst zur Bestimmung der löslichen Salze 20—30 g Rohzucker in Wasser, filtriert, bringt das Filtrat auf etwa 200 ccm, verdampft die Hälfte desselben in einer flachen Platinschale zur Trockne und verascht, wie unter 5, S. 610 beschrieben ist.

Angenommen, ein Rohzucker enthält 95 % Zucker und 1,26 % lösliche Salze, so verhindern letztere $1{,}26 \times 5 = 6{,}30\,\%$ Zucker am Kristallisieren, also beträgt das „Rendement" des betreffenden Zuckers $95{,}0 - 6{,}30 = 88{,}7$.

Auch der Invertzucker gilt als melassebildend, d. h. er vermindert die Ausbeute; man pflegt daher im Ausfuhrhandel den gefundenen Gehalt an Invertzucker mit 5 zu multiplizieren und von dem Polarisationsbetrage abzuziehen.

Dieses ist aber nicht genau; Stammer schlägt daher vor, Wasser und Zucker von 100 abzuziehen und den „Nichtzucker" (aus der Differenz) mit dem Melassenverhältnis zu multiplizieren, wie es die Untersuchungen der Melassen in der betreffenden Fabrik ergeben haben. Ist z. B. das Melassenverhältnis der betreffenden Fabrik zu 1,6 gefunden und hat ein Rohzucker 2,0 % Wasser, 95,0 % Zucker und demgemäß 3 % Nichtzucker ergeben, so ist die theoretische Ausbeute $= 95 - (1{,}6 \times 3{,}0) = 90{,}2\,\%$. Vermehrt man das Melassenverhältnis um 1, also zu 2,6, so erhält man annähernd die wirkliche Ausbeute, nämlich $95 - (2{,}6 \times 3{,}0) = 87{,}2\,\%$.

C. Scheibler hat statt dieser mehr oder weniger willkürlichen Verfahren ein analytisches Verfahren vorgeschlagen, wonach die Ausbeutezahl mit Genauigkeit direkt gefunden werden soll. Ich verweise dieserhalb auf Frühling und Schulzs „Anleitung usw."

IV. Melassekalk, Kalksaccharat und Strontiansaccharat.

Unter Melassekalk versteht man das ungereinigte Rohsaccharat, unter Kalksaccharat und Strontiansaccharat die gereinigten Erzeugnisse. Die Untersuchungsweise derselben ist die gleiche.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Wo eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes notwendig ist, wird sie mit dem Pyknometer ausgeführt (S. 449).

2. Bestimmung des Zuckers. 10—20 g Zuckerkalkmilch bezw. Strontiansaccharat (oder auch das halbe Normalgewicht Zuckerkalk) werden unter Zerreiben mit etwas Wasser verdünnt, bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt, der geringe Überschuß an Säure durch einige Tropfen einer Natriumkarbonatlösung abgestumpft, bis eine bleibende Trübung entsteht. Man spült hierauf in ein 100 ccm-Kölbchen, klärt mit Bleiessig, füllt bis zur Marke auf, filtriert und polarisiert. Falls das Filtrat noch gelblich gefärbt ist, fügt man Knochenkohle hinzu, für welche die festzustellende Korrektion anzubringen ist (vergl. S. 603).

Stammer setzt zu der Zuckerkalkmilch Phenolphthalein als Indikator und neutralisiert ganz genau mit Essigsäure; die neutralen Lösungen sind für die Halbschattenapparate meistens direkt verwendbar, für die anderen Apparate wird Bleiessig in geringer Menge zugefügt.

3. Bestimmung des Kalkes und Strontians. 2—10 g Saccharat werden unter Zerreiben mit heißem Wasser (etwa 150 ccm) versetzt und unter Anwendung von Rosolsäure oder Phenolphthalein als Indikator mit Normal-Salpetersäure oder Normal-Salzsäure bis zur neutralen Reaktion titriert; 1 ccm Normalsäure entspricht 0,028 g Kalk oder 0,05175 g Strontian.

Bei Strontiansaccharat pflegt man indes die Berechnung auf das kristallisierte Strontiumhydroxyd ($Sr(OH)_2 + 8H_2O$) zu beziehen, von welchem 0,13275 = 1 ccm Normalsäure entsprechen; man pflegt aus dem Grunde wohl 750 ccm Normalsäure auf 1000 ccm zu verdünnen, von welcher verdünnten Säure 1 ccm = 0,09934 g oder rund 0,1 g kristallisiertes Strontiumhydroxyd entspricht.

4. Bestimmung der Reinheit. Unter Reinheit des Zucker- bezw. Strontiankalkes ist der Zuckergehalt auf 100 Teile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz zu verstehen.

Zur Ermittelung der Reinheit muß zunächst der Kalk abgeschieden werden. Stammer empfiehlt für den Zweck Zusatz von verdünnter reiner Phosphorsäurelösung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bis zur neutralen Reaktion — erkennbar daran, daß die frühere gelbe Farbe in eine schmutzig-graue übergeht —, Filtration der Flüssigkeit durch ein Faltenfilter, Polarisation und Wasserbestimmung im Filtrat.

Meistens aber wird der Kalk durch Einleiten von Kohlensäure in einen Kolben, in welchem sich das Saccharat (etwa 200—300 g) befindet, und durch längeres Erhitzen der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit im Wasserbade abgeschieden; das Filtrat vom abgeschiedenen Calciumkarbonat (dem saturierten Saft) untersucht man dann in der vorstehend beschriebenen Weise auf seinen Gehalt an Wasser, Zucker und Asche; die Differenz der Summe dieser von 100 wird als „organischer Nichtzucker“ bezeichnet.

Bei der Asche des Filtrats unterscheidet man zwischen Kalkasche und Alkaliasche. Nachdem man einen Teil des Filtrats eingetrocknet hat, verbrennt man bei dunkler Rotglut, zieht die Kohle mit Wasser aus, verbrennt die Kohle nach dem Trocknen vollständig, zieht den Rückstand nochmals mit Wasser aus, trocknet denselben, glüht und bringt ihn als Kalkasche in Rechnung. Die beiden wässerigen Filtrate werden gereinigt, in einer Platinschale auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft, schwach geglüht und als „Alkalisalze“ gewogen.

Die Zusammenstellung der für den saturierten Saft gefundenen Ergebnisse ist etwa folgende:

	In 100 Teilen Saft %	In 100 Teilen Trockensubstanz %	Auf 100 Teile Zucker kommen %
Wasser	73,20	—	—
Zucker	22,80	85,10 (Reinheitsquotient)	—
Alkaliasche	1,11	4,14	4,87
Kalkasche	0,52	1,94	2,28
Organ. Nichtzucker . .	2,37	8,82	10,39

V. Scheideschlamm, Prefsschlamm.

Diese enthalten stets noch mehr oder weniger Zucker, sowohl frei in Lösung, als auch in Verbindung mit Kalk.

Für den Fabrikbetrieb wird meistens von einer guten Mittelprobe das Normalgewicht (also 26,048 g für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat, S. 598) abgewogen, mit Wasser angerührt, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, so lange mit konzentrierter Essigsäure versetzt, bis das Schäumen unter Kohlensäureentwickelung beginnt und aller vorhandener Zuckerkalk zersetzt ist, dann mit Bleiessig geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt und das Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert.

Oder man bestimmt in einer Probe des Schlammes nach Scheibler das Wasser, in einer anderen Probe zersetzt man den Zuckerkalk durch trocknes Kohlensäuregas, indem man etwa 50 g Schlamm in einen geräumigen, etwa 1 l-Kolben füllt, dazu eine durch Wägung ermittelte bestimmte Wassermenge setzt, in den Kolben über die Flüssigkeit unter fortwährendem Umschütteln trockne Kohlensäure leitet, bis aller Zuckerkalk zerlegt ist. Man filtriert alsdann durch ein trocknes Filter, setzt zum Filtrat $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig (also zu 50 ccm = 5 ccm, zu 100 ccm = 10 ccm Bleiessig) und polarisiert. Enthält der Schlamm z. B. 45,0 $^0/_0$ Wasser (also 50 g = 22,5 g Wasser) und sind 232,2 g Wasser zur Verdünnung zugesetzt, also im ganzen 254,7 g Wasser vorhanden, hat ferner die Polarisation 2,8° im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat, also unter Berücksichtigung des Bleiessigzusatzes $2{,}8 + 0{,}28 = 3{,}08^0$ ergeben, so enthalten 100 ccm der Lösung $3{,}08 \times 0{,}26048 = 0{,}8022$ g Zucker, also die 254,7 ccm Flüssigkeit $= \frac{254{,}7 \times 0{,}8022}{100} = 2{,}04$ g Zucker, oder da 50 g Schlamm angewendet sind, $2{,}04 \times 2 = 4{,}08\ ^0/_0$ Zucker in 100 g Schlamm.

Weniger genau, aber schneller ist folgendes Verfahren:

Man wägt 50 g gut gemischten Schlamm ab, fügt 15—16 g salpetersaures Ammon hinzu, spült beides verlustlos in eine Reibschale mit Ausguß, verrührt zu einem gleichmäßigen Brei, spült letzteren in einen 200 ccm-Kolben, setzt 10 bis 15 ccm Bleiessig, einige Tropfen Äther zur Entfernung des Schaumes hinzu, füllt bis zur Marke auf und polarisiert das Filtrat wie üblich im 200 mm-Rohr. Der Zuckerkalk setzt sich mit dem salpetersauren Ammon zu salpetersaurem Calcium, Zucker und Ammoniak um, während das kohlensaure Calcium als Bodensatz unverändert bleibt.

VI. Ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge usw.

Die ausgelaugten Schnitzel, Preßlinge usw. können im allgemeinen wie die ursprünglichen Schnitzel bezw. Rübenbrei untersucht werden, nur werden bei den geringen Mengen vorhandenen Zuckers entsprechend größere Mengen für den Alkohol-Auszug angewendet.

Stammer verfährt in folgender einfachen Weise: Eine beliebige Menge des geschliffenen Breies wird mit wenig Bleiessig versetzt, gut gemischt, filtriert und das Filtrat, welches hinreichend klar ist, im 400 mm-Rohr polarisiert. Durch Multiplikation der Polarisationsgrade mit 0,13 (im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) erhält man die Zuckerprozente des Schnitzelsaftes. Das geringe Volumen des zugesetzten Bleiessigs kann meistens vernachlässigt werden, nötigenfalls erhöht man die abgelesene Gradzahl um $^1/_{10}$ usw.

Um die Zuckerprozente des Schnitzelsaftes auf die Schnitzel selbst zurückzuführen, multipliziert man die Prozentzahl des Saftes mit 0,9, während die Verlustberechnung auf Rüben eine Berücksichtigung des Verhältnisses von ausgelaugten Schnitzeln zu Rüben und des Saft- und Wassergehaltes der Schnitzel verlangt.

Beides kann in jeder Fabrik leicht festgestellt werden. Meistens ist der Gehalt des Schnitzelsaftes mit 0,75 zu multiplizieren, um den Verlust auf Rüben zu finden.

Bezüglich der Untersuchung der ausgelaugten Schnitzel auf Futterwert vergl. S. 256.

VII. Schlempekohle und Abfalllauge (als Düngemittel usw.).

a) Schlempekohle.

Die bei der Verarbeitung von Melasse verbleibende Schlempe liefert die sog. Schlempekohle, indem die Schlempe eingetrocknet und der krümelige Rückstand bis zur völligen Verkohlung erhitzt wird.

Die Schlempekohle zieht rasch Wasser an, worauf bei der Probenahme und Aufbewahrung Rücksicht zu nehmen ist. Dieselbe dient zur Darstellung von Kaliumsalzen; ihr Handelswert ist daher vorwiegend durch den Gehalt an Kali bezw. an kohlensaurem Kalium bedingt.

Da die Schlempekohle neben dem kohlensauren Kalium noch kohlensaures Natrium enthält, so kann man den Gehalt an ersterem nicht aus dem Gehalt an Kohlensäure berechnen, ebensowenig aus dem Gehalt an Kalium allein, weil dieses auch ferner an Chlor, Schwefelsäure usw. gebunden ist. Es muß daher für die meisten Zwecke eine vollständige Untersuchung der Schlempekohle ausgeführt werden.

1. Wasser. 10 g werden bei 105—110° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

2. Kohlensäure (vergl. unter Mergel, S. 102).

3. Die in Wasser unlöslichen Stoffe. 20 g werden mit etwa 200 ccm Wasser übergossen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter in einen Liter-Kolben filtriert und der kohlige, auf das Filter gebrachte Rückstand hinreichend mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Filterinhalt wird bei 105—110° getrocknet und als unlöslicher Rückstand gewogen.

4. Untersuchung der wässerigen Lösung. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen auf 1000 ccm aufgefüllt und dient zur Bestimmung:

a) des Chlors:
50 ccm werden entweder genau mit chlorfreier Salpetersäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$ N-Silberlösung titriert, oder mit Salpetersäure im Überschuß versetzt, dann kochend mit Silberlösung gefällt und das Chlorsilber gewogen;

b) der Schwefelsäure:
200 ccm des Filtrats werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure in üblicher Weise mit Chlorbaryum gefällt;

c) der Phosphorsäure:
300 ccm des Filtrats dienen nach Übersättigung mit Salpetersäure zur Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon (vergl. S. 150);

d) des Kalis und Natrons:
50 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure übersättigt, mit etwas Eisenchlorid und dann kochend mit Chlorbaryum versetzt; das Filtrat dient zur Bestimmung von Kali und Natron[1]) nach S. 29 bezw. 157.

Bei der Umrechnung auf Salze werden Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure als an Kalium gebunden angenommen und der Rest auf kohlensaures Kalium umgerechnet; z. B.:

[1]) Man kann auch von der Bestimmung der Gesamtalkalien bezw. des Natrons absehen und letzteres aus dem Rest ungebunden bleibender Kohlensäure berechnen.

Gehalt der Schlempekohle:		Daraus berechnet sich:	
Wasser	3,66 %	Wasser	3,66 %.
Kohlensäure	18,44 „	Chlorkalium	19,48 „
Chlor	9,26 „	Kaliumsulfat	5,04 „
Schwefelsäure	2,31 „	Kaliumphosphat	0,35 „
Phosphorsäure	0,12 „	Kaliumkarbonat	38,49 „
Kali	41,53 „	Natriumkarbonat	14,95 „
Natron	8,74 „		
Unlöslicher Rückstand	17,93 „	Unlöslicher Rückstand	17,93 „

b) Abfalllauge.

Die Untersuchung der Abfalllauge auf Düngewert beschränkt sich meistens auf die Bestimmung des Stickstoffs und Kalis.

1. Stickstoff. 25 ccm der Lauge werden unter Zusatz von etwas gebranntem Gips in Hoffmeisterschen Glasschälchen zur Trockne verdampft, samt Glasschälchen verrieben und unter Anwendung von 10 ccm Phenolschwefelsäure und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach Kjeldahl verbrannt (S. 138). Oder es kann letzteres Gemisch direkt zu der Lauge gesetzt und wie bei Milch S. 470 verfahren werden.

2. Kali. 50 ccm Lauge werden in einer Platinschale eingetrocknet, verascht, die Asche mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, in einen 250 ccm-Kolben filtriert und in 50 ccm des bis zur Marke aufgefüllten, durchgemischten Filtrats das Kali bestimmt, indem man das Filtrat erst kochend mit Chlorbaryum versetzt und wie bei Kalisalzen nach S. 29 weiter behandelt.

VIII. Hilfsstoffe.

a) Knochenkohle.

1. Wasser. 15—20 g Knochenkohle werden in einem Trockenkölbchen mit gut schließendem, eingeschliffenem Glasstöpsel abgewogen, nach Öffnen des Stöpsels 3—4 Stunden im Trockenschranke bei 140—150° erwärmt und nach vorsichtigem Schließen und Erkalten gewogen. Man trocknet abermals $^1/_2$—1 Stunde, bis das Gewicht gleichbleibend ist.

2. Schwefelsäure und Schwefel. Etwa 20 g Knochenkohle werden in einem Becherglase mit Wasser durchfeuchtet und unter Bedecken mit einem Uhrglase mit 100 ccm reiner Salzsäure versetzt; nachdem die Kohlensäure-Entwickelung vorüber ist, wird 10—15 Minuten gekocht, der Gesamtinhalt in ein 250 ccm-Kölbchen gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats (100 oder 200 ccm) die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt; das gefällte schwefelsaure Baryum muß nach dem Filtrieren ein oder mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden.

Zur Bestimmung des Schwefels werden 20 g Knochenkohle mit Wasser durchfeuchtet, mit 50 ccm rauchender (schwefelsäurefreier) Salpetersäure übergossen, $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erwärmt, darauf mit 50 ccm Salzsäure versetzt, aufgekocht, in ein 250 ccm-Kölbchen gespült und weiter wie vorhin verfahren.

Von der Gesamtmenge Schwefelsäure wird die zuerst gefundene, fertig gebildete abgezogen und aus dem Rest durch Multiplikation mit 0,4 der Gehalt an Schwefel berechnet.

Schwefelsäure wie Schwefel werden als an Calcium gebunden aufgeführt.

3. Kohlenstoff, Sand und Ton. 10 g der fein geriebenen Knochenkohle werden in einer tiefen Porzellanschale unter Bedecken mit einem Uhrglase mit

etwas Wasser und 50 ccm Salzsäure versetzt, 10 Minuten gekocht, der Rückstand auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, darauf bis zur Beständigkeit des Gewichtes bei 120° getrocknet und gewogen. Nach dem Wägen gibt man das Filter nebst Inhalt verlustlos in einen vorher gewogenen Platintiegel und erhitzt letzteren so lange, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Die Gewichtszunahme minus Filterasche gibt Ton + Sand und diese, vom ersten Gesamtrückstande abgezogen, die Menge Kohlenstoff.

Anmerkung. Eine gut gebrannte oder wieder belebte Knochenkohle darf verdünnte Natron- oder Kalilauge beim Kochen nicht braun färben.

4. Entfärbungskraft. Die Entfärbungskraft der Knochenkohle wird im kleinen mit Hilfe des Stammerschen Farbenmaßes (S. 610) wie folgt bestimmt:

Man stellt zunächst den Zuckergehalt der Durchschnittsmuster des unfiltrierten und des durch Knochenkohle filtrierten Saftes mittels Polarisation fest, bestimmt die Farbe beider Säfte, auf 100 Teile Zucker bezogen, und findet aus der Differenz dieser beiden Zahlen die durch die Kohle entfernte Farbenmenge. Es wird dieselbe in Prozenten der ursprünglichen Farbe angegeben.

Man kann auch mit Umgehung der Zuckerbestimmung die erhaltenen Farbenzahlen direkt miteinander vergleichen, wenn man beide Säfte auf gleiches Saccharometergewicht bringt.

Beispiel: Die Polarisation eines unfiltrierten Dünnsaftes ergab 10,2 % Zucker und die Bestimmung der Farbe bei einer Ablesung von 15 Graden der Skala: $\frac{100}{15} = 6{,}7$. Auf 100 Teile Zucker berechnet, enthält mithin der Saft nach dem Ansatz:

$$10{,}2 : 100 = 6{,}7 : x\ (= 65{,}7 \text{ Farbe}).$$

Der durch Knochenkohle filtrierte Dünnsaft ergab 10,4 % Zucker, abgelesene Grade am Farbenmaß = 45,0, mithin $\frac{100}{45{,}0} = 2{,}2$ und auf 100 Zucker bezogen:

$$10{,}4 : 100 = 2{,}2 : x\ (= 21{,}2 \text{ Farbe}).$$

Die Differenz zwischen diesen beiden die Stärke (Intensität) der Farben bezeichnenden Zahlen 65,7 — 21,2 = 44,5 entspricht der durch die Knochenkohle weggenommenen (absorbierten) Farbenmenge, mithin sind:

$$65{,}7 : 44{,}5 = 100 : x\ (= 67{,}7\ \%)$$

des im unfiltrierten Dünnsafte enthaltenen Farbstoffs vermittels der Filtration durch die Knochenkohle entfernt.

Ausführung eines Versuches im Laboratorium:

Man löst zunächst eine beliebige Menge einer Melasse, etwa 200—250 g zu 1000 ccm und bestimmt die Farbe der Lösung. Die zu prüfende Kohle wird, wenn tunlich, in frisch ausgeglühtem Zustande, anderenfalls bei 140° getrocknet, zu der Bestimmung verwendet; es muß dabei die Körnung derselben bei den verschiedenen Kohlen, deren Entfärbungskraft bestimmt und verglichen werden soll, eine möglichst gleiche sein.

Man übergießt in einer Porzellanschale 100 g der zu prüfenden Kohle mit 400 ccm obiger Melasselösung und bestimmt durch Wägung das Gesamtgewicht der gefüllten Schale. Der Inhalt wird hierauf zum Sieden erhitzt und 5 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach vollständigem Erkalten wird, um die Konzentration der Lösung wieder auf die vorherige Stärke zu bringen, die Schale abermals auf die Wage gebracht und das beim Kochen verdampfte Wasser genau ersetzt. Nachdem der Inhalt gut gemischt und filtriert ist, bestimmt man die Farbe abermals. Die Differenz beider Farbenzahlen entspricht der durch die Kohle bewirkten Entfärbung und wird auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet.

Beispiel: 200 g einer Melasse auf 1 l verdünnt, gaben eine Lösung von 24,2 Farbe.

Nach der Behandlung der Lösung mit Knochenkohle in vorstehend beschriebener Weise wurde die Farbe zu 3,5 bestimmt. Die Entfärbung betrug mithin: 24,2 — 3,5 = 20,7 und auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet:

24,2 : 20,7 = 100 : x (= 85,5 %).

5. Über die Bestimmung der Kohlensäure vergl. unter Mergel (S. 102), über die Bestimmung der Phosphorsäure unter Düngemittel (S. 149).

6. Zuckergehalt in der Knochenkohle. Soll die in der Fabrikation verwendete Knochenkohle auf Zuckergehalt untersucht werden, so bestimmt man in einer Probe das Wasser; eine andere Probe (etwa 100 g) zieht man nach dem Zerstoßen mit Alkohol aus und polarisiert den Alkoholauszug, wie üblich (vergl. S. 599).

b) Saturationsgas.

1. Bestimmung der Kohlensäure. Um das im Saturationsprozeß verwendete Kohlensäuregas auf Gehalt an Kohlensäure zu untersuchen, setzt man an den an der Leitung zwischen der Pumpe und den Saturationsgefäßen angebrachten Probehahn einen Gummischlauch, verbindet diesen mit einer geeigneten Gas-Meßröhre, läßt das Gas einige Minuten durch dieselbe streichen, bis alle Luft verdrängt und die Röhre ganz mit dem Gase angefüllt ist, läßt die Kohlensäure durch Kalilauge absorbieren und berechnet aus dem ursprünglichen und zurückbleibenden Volumen die Reinheit des Gases.

Weil diese Untersuchung nur selten vorgenommen zu werden pflegt, kann hier von einer eingehenden Beschreibung abgesehen werden.

2. Prüfung auf schweflige Säure. Auf eine Beimengung von schwefliger Säure prüft man in der Weise, daß man das Gas aus dem Probehahn durch eine mit Stärkekleister versetzte Lösung von Jod in Jodkalium oder durch eine verdünnte Lösung von chlorsaurem Kalium und Indigo strömen läßt. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure werden beide Lösungen allmählich entfärbt.

3. Prüfung auf Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff gibt sich schon am Geruch beim Ausströmen aus dem Probehahn zu erkennen; nötigenfalls prüft man durch einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, den man von dem Gas umströmen läßt und der bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gebräunt bezw. geschwärzt wird.

Bei Gegenwart von schwefliger Säure kann kein Schwefelwasserstoff vorhanden sein, weil diese Gase sich gegenseitig zersetzen.

IX. Rohrzucker (Rübenzucker).

Der fertige Konsumzucker wird im allgemeinen wie der Rohzucker usw. untersucht.

1. Wasser. 10 g des feinen Zuckerpulvers werden in einem Trockenkölbchen (oder einem Tiegel von Kupferblech mit übergreifendem Deckel) bis zur Beständigkeit des Gewichtes (meistens genügen 2—3 Stunden) bei 105—110° getrocknet.

2. Zucker. Das für die einzelnen Polarisationsapparate geltende Normalgewicht (S. 598, also für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat 26,048 g für 100 ccm usw.) wird in Wasser gelöst, wenn nötig, mit Bleiessig, Tonerdehydrat oder Knochenkohle (für letztere ist die S. 603 erwähnte Korrektion anzubringen) geklärt und wie üblich polarisiert.

Um die durch etwaige Ungenauigkeit der Skala bedingten Fehler auszugleichen, hat Scheibler die sogenannte Hundertpolarisation vorgeschlagen. Hierbei wird nach dem Ergebnis der ersten Polarisation mit dem Normalgewicht berechnet,

wieviel der angewendeten Zuckerprobe eine Drehung = 100 % ergeben würde. Falls die Skala ungenau ist, gibt diese Menge einen von 100 % abweichenden Gehalt und berechnet man aus diesem Ergebnis die genaue Zahl in folgender Weise:

Angenommen, der Zucker habe 95,2° bezw. % ergeben, so sind nach der Gleichung:

$$95{,}2 : 100 = 13{,}024 : x\ (= 13{,}681\ g)$$

13,681 g für 50 ccm erforderlich, um für eine richtige Skala 100° Polarisation zu geben. Findet man statt dessen nur 99,8° Drehung, so ist der wirkliche Zuckergehalt nach der Gleichung:

$$13{,}681 : 13{,}024 = 99{,}8 : x\ (= 95{,}0),$$

d. h. statt 95,2 % nur 95,0 %.

Sind statt 99,8° Drehung bei der 2. Polarisation 100,3° gefunden, so ist

$$13{,}681 : 13{,}024 = 100{,}3 : x\ (= 95{,}48)$$

der wahre Zuckergehalt 95,48 %.

Scheibler hat eine besondere Tabelle berechnet, aus welcher man für jeden Polarisationswert direkt ablesen kann, wieviel Gramm Zucker statt des Normalgewichtes 13,024 für 50 ccm abzuwägen sind, um bei einer richtigen Skala 100° Polarisation zu erhalten. Die obige Korrektion wird durch die von Schmidt und Haensch in Berlin hergestellte Keilkompensation für Farben- wie Halbschattenapparate erspart.

3. Invertzucker. Man ist übereingekommen, einen Zucker für frei von Invertzucker zu erklären, wenn 10 g desselben, mit 100 ccm heißem Wasser gelöst und mit 5 ccm Fehlingscher Lösung gekocht, keine Reduktion ergeben. Tritt Reduktion ein, so bestimmt man den Invertzucker nach S. 606 und bringt für die Polarisation nach S. 607 eine entsprechende Korrektion an.

4. Raffinose. Die Bestimmung der Raffinose im Zucker hat eine besondere Wichtigkeit erlangt, weil die Steuerbehörde ihr Augenmerk darauf gerichtet hat. Die Raffinose besitzt nämlich ein stärkeres Rechtsdrehungsvermögen als Saccharose; es kann darnach ein zur Ausfuhr gelangender Zucker höher polarisieren, d. h. zuckerreicher erscheinen, als er in Wirklichkeit ist; derselbe würde alsdann eine höhere Summe bei der Ausfuhr an Steuer-Bonifikation erhalten, als er nach seinem wirklichen Gehalt an Saccharose beanspruchen kann. Über die Bestimmung der Raffinose vergl. S. 608.

5. Asche. 3 g Zucker werden in einer flachen Platinschale mit reiner konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet und nach S. 610 eingeäschert.

6. Verunreinigungen. Bei den Konsum-Zuckersorten (Brot-, Würfel-, Pilé- und Farinzucker) pflegen Verunreinigungen oder absichtliche Beimengungen zu den größten Seltenheiten zu gehören. Nur ein Zusatz von Ultramarin zur Verdeckung der gelben Farbe des Zuckers wird öfters beobachtet.

Etwaige Zusätze von Gips, Schwerspat, Kreide, Mehl, Ultramarin usw. geben sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser zu erkennen — ein guter Konsumzucker muß sich leicht, klar und vollständig in Wasser lösen —.

Durch eine Bestimmung der Asche findet man die Menge der beigemengten mineralischen Zusätze; durch Auflösen einer größeren Menge Zucker in Wasser, Filtrieren durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, Trocknen und Wägen, sowie durch eine mikroskopische Untersuchung dieses Rückstandes erfährt man die Menge und Art von etwa vorhandenen organischen Beimengungen.

Um die weniger reinen Zuckererzeugnisse, Raffinerie-Sirupe usw., auf Zusatz von Stärkesirup, Stärkezucker und Dextrin zu prüfen, macht man einen

Gärversuch (vergl. S. 593 und unter „Stärkezucker" usw. weiter unten), bei welchem diese zum Teil als stark rechtsdrehende Substanzen zurückbleiben.

Nach Casa-Major löst ein mit Stärkezucker gesättigter Methylalkohol aus einem fraglichen Gemisch nur den Rohrzucker, nicht aber den Stärkezucker.

Zur Unterscheidung von Rübenzucker und Zuckerrohrzucker wird angeführt, daß indigschwefelsaures Kalium (Indigkarmin) beim Erwärmen mit konzentrierten Lösungen von Rübenzucker bei einer Temperatur, bei welcher dieser noch nicht die zum Erstarren nötige Konsistenz hat, infolge geringer vorhandenen Spuren von salpetersauren Salzen entfärbt wird, dagegen bei Zuckerrohrzucker nicht.

X. Ausführungs-Bestimmungen (vom 18. Juni 1903) zum Zuckersteuergesetz (vom 6. Januar 1903).[1]

Zu § 2 des Gesetzes.

§ 1. Die bei der Zuckererzeugung ursprünglich gewonnenen Abläufe (Sirup, Melasse) und ihre weiteren Bearbeitungen unterliegen, sofern ihr Quotient, d. h. der auf Hundertteile berechnete Zuckergehalt in der Trockenmasse 70 oder mehr beträgt, der Zuckersteuer zum Satze von 10 M. für 100 kg Reingewicht.

§ 2. Zur Ermittelung des Quotienten der Zuckerabläufe, welche weniger als 2 vom Hundert Invertzucker enthalten, sind, sofern nicht die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalte beantragt ist, die von der obersten Landesfinanzbehörde bezeichneten Amtsstellen berechtigt. Diese sind dem Reichskanzler behufs Veröffentlichung im Centralblatte für das Deutsche Reich mitzuteilen.

Die Untersuchung auf Invertzuckergehalt kann mit Genehmigung der Direktivbehörde auch von den Zuckersteuerstellen (§ 34) ausgeführt werden.

Das Verfahren für diese Untersuchung, sowie für die Feststellung des Quotienten der weniger als 2 vom Hundert Invertzucker enthaltenden Abläufe ist in der als Anlage A beigefügten Anleitung vorgeschrieben.

Führt die Prüfung auf den Gehalt an Invertzucker zu dem Ergebnisse, daß die weitere Untersuchung steueramtlich nicht stattfinden darf, oder wird von dem Anmelder die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalte des Ablaufs beantragt, so ist die Untersuchung einem von der Direktivbehörde auf die Wahrnehmung der Ansprüche der Steuerverwaltung verpflichteten Chemiker zu übertragen.

In beiden Fällen erfolgt die Übersendung der Proben des Ablaufs an den Chemiker und die Untersuchung auf Kosten des Anmelders. Für das Verfahren in diesen Fällen ist die Anleitung in Anlage B maßgebend. Dabei sind Abläufe mit einem Gehalte von 2 vom Hundert Invertzucker und darüber zur Untersuchung auf Raffinosegehalt in der Regel nicht zuzulassen. Ausnahmsweise ist jedoch bei solchen Abläufen die Feststellung des Quotienten unter Anwendung der Raffinoseformel (Anlage B unter 2 a) dann statthaft, wenn die Fabrik auf Vermischung ihrer Abläufe mit Stärkezucker oder Stärkesirup verzichtet hat und durch die von der obersten Landesfinanzbehörde anzuordnenden besonderen Aufsichtsmaßnahmen die Möglichkeit einer Beimischung von Stärkezucker oder Stärkesirup zu den Abläufen vor deren Abfertigung aus der Fabrik mit genügender Sicherheit ausgeschlossen erscheint. Ob dies zutrifft und aus welchem Grunde (Abs. 4) die Untersuchung durch den Chemiker zu erfolgen hat, ist dem letzteren von der Amtsstelle mitzuteilen.

Sowohl die Amtsstellen als auch die Chemiker haben bei der Polarisation der Abläufe die Vorschriften in der Anlage C zu beachten.

§ 3. Auf Anstalten, in welchen Zuckerabläufe einem Reinigungsverfahren unterworfen werden, finden die in den §§ 8—41 des Gesetzes enthaltenen Vorschriften, sowie die dazu erlassenen Ausführungsbestimmungen sinngemäße Anwendung.

---

[1]) Der zweite Teil „Zuschlag zur Zuckersteuer" und der dritte Teil „Ausfuhrzuschüsse" des Gesetzes von 1896 sind durch das Gesetz von 1903 aufgehoben.

Für Anstalten, welche ausschließlich steuerfreie Zuckerabläufe verarbeiten und deren Erzeugnisse niemals den Quotienten von 70 erreichen, kann die Beaufsichtigung auf Grund einer Buchführung, verbunden mit öfterer Ermittelung des Quotienten der bezogenen Abläufe und der hergestellten Erzeugnisse, angeordnet werden. Werden ausschließlich Zuckerabläufe mit einem Quotienten unter 65 verarbeitet, so kann die Beaufsichtigung auf Grund einer Buchführung und öfterer Ermittelung des Quotienten der bezogenen Abläufe erfolgen, auch wenn der Quotient der Erzeugnisse 70 oder mehr beträgt.

In Fällen des Bedürfnisses können von der obersten Landesfinanzbehörde für die in Abs. 1 und 2 bezeichneten Anstalten Erleichterungen gewährt werden. Dem Reichskanzler ist von den getroffenen Maßnahmen Kenntnis zu geben.

§ 85. Diese Ausführungsbestimmungen treten mit dem 1. September 1903 in Kraft.

Anlage A.

Anleitung für die Steuerstellen zur Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt und Feststellung des Quotienten der weniger als 2 vom Hundert Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe.

I. Allgemeine Vorschriften.

1. Bei Beginn der Untersuchung ist zunächst eine Prüfung des Ablaufs nach dem unter II 1 beschriebenen Verfahren auf den Gehalt an Invertzucker auszuführen. Sobald sich dieser Gehalt zu 2 vom Hundert oder mehr ergibt, erfolgt das weitere Verfahren nach § 2 Abs. 4, 5 der Ausführungsbestimmungen.

2. Ergibt die nachfolgend unter II 2 beschriebene Untersuchung einen Quotienten von 70 oder mehr, so ist von der weiteren Prüfung des Ablaufs Abstand zu nehmen, falls nicht der Anmelder eine Untersuchung durch den Chemiker beantragt.

3. Die bei der Untersuchung der Abläufe zu verwendenden Gewichte, Meßgeräte und Spindeln müssen geeicht oder eichamtlich beglaubigt sein.

II. Ausführung der Untersuchung.

1. Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt. In einer Messing- oder Porzellanschale, deren Gewicht auszugleichen ist, werden genau 10 g des nötigenfalls durch Anwärmen dünnflüssig gemachten Ablaufs abgewogen und durch Zusatz von etwa 50 ccm warmem Wasser und Umrühren mit einem Glasstab in Lösung gebracht. Die Lösung bedarf, auch wenn sie getrübt erscheinen sollte, in der Regel einer Filtrierung nicht. Man bringt sie in einen sogenannten Erlenmeyerschen Kolben von etwa 200 ccm Raumgehalt und fügt 50 ccm Fehlingscher Lösung hinzu.

Die Fehlingsche Lösung erhält man durch Zusammengießen gleicher Teile von Kupfervitriollösung (34,6 g reiner kristallisierter Kupfervitriol, zu 500 ccm mit Wasser gelöst) und Seignettesalz-Natronlauge (173 g kristallisiertes Seignettesalz, zu 400 ccm mit Wasser gelöst, die Lösung vermischt mit 100 ccm einer Natronlauge, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält). Beide Flüssigkeiten sind fertig von einer Chemikalienhandlung zu beziehen und müssen getrennt aufbewahrt werden; von jeder sind 25 ccm mittels besonderer Pipette zu entnehmen und der Lösung des Zuckerablaufs unter Umschütteln zuzusetzen.

Die mit der Fehlingschen Lösung versetzte Flüssigkeit wird im Kochkolben auf ein durch einen Dreifuß getragenes Drahtnetz gestellt, welches sich über einem Bunsenbrenner oder einer guten Spirituslampe befindet, aufgekocht und 2 Minuten im Sieden erhalten. Die Zeit des Siedens darf nicht abgekürzt werden.

Hierauf entfernt man den Brenner oder die Lampe, wartet einige Minuten, bis ein in der Flüssigkeit entstandener Niederschlag sich abgesetzt hat, hält den Kolben gegen das Licht und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau gefärbt ist. Ist noch Kupfer in der Lösung vorhanden, was durch die blaue Farbe angezeigt wird, so enthält die Lösung weniger als 2 vom Hundert Invertzucker, anderenfalls sind 2 oder mehr vom Hundert dieses Zuckers vorhanden.

Die Färbung erkennt man deutlicher, wenn man ein Blatt weißes Schreibpapier hinter den Kolben hält und so beobachtet, daß das Licht durch die Flüssigkeit hindurch auf das Blatt Papier fällt.

Sollte die Flüssigkeit nach dem Kochen gelbgrün oder bräunlich erscheinen, so liegt die Möglichkeit vor, daß noch unzersetzte Kupferlösung vorhanden ist und deren blaue Farbe nur durch die gelbbraune Farbe des Ablaufs verdeckt wird. In solchen Fällen ist wie folgt zu verfahren:

Man fertigt aus gutem, dickem Filtrierpapier ein kleines Filter, feuchtet es mit etwas Wasser an und setzt es in einen Glastrichter ein, wobei es am Rande des Trichters gut festgedrückt wird. Der letztere wird auf ein Reagensgläschen gesetzt. Hierauf filtriert man etwa 10 ccm der Flüssigkeit durch das Filter und setzt dem Filtrat ungefähr die gleiche Menge Essigsäure und einen oder zwei Tropfen einer wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz zu. Entsteht hierbei eine stark rote Färbung des Filtrats, so ist noch Kupfer in der Lösung und somit erwiesen, daß der Zuckerablauf weniger als 2 vom Hundert Invertzucker enthält.

2. Bestimmung des Quotienten. Als Quotient im Sinne der Vorschrift im § 1 der Ausführungsbestimmungen gilt diejenige Zahl, welche durch Teilung des hundertfachen Betrags der Polarisationsgrade des Ablaufs durch die Prozente Brix berechnet wird.

a) Ermittelung der Prozente Brix. Man wägt in einem reinen Becherglase von etwa $^1/_2$ Liter Raumgehalt zusammen mit einem hinlänglich langen Glasstabe 200 bis 300 g des Ablaufs auf 1 g genau ab. Nachdem man das Glas von der Wage heruntergenommen hat, fügt man etwa 150 ccm heißes destilliertes Wasser hinzu, rührt mit dem stets im Glase verbleibenden Stabe so lange vorsichtig (um das Glas nicht zu zerstoßen) um, bis der Ablauf im Wasser sich vollständig gelöst hat, stellt das Glas in kaltes Wasser und beläßt es daselbst, bis der Inhalt ungefähr die Zimmerwärme angenommen hat. Hierauf trocknet man das Glas sorgfältig ab, stellt es wieder auf die Wage, setzt auf die andere Schale zu den vorhandenen weitere Gewichtsstücke, welche dem Gewichte des Ablaufs entsprechen, und läßt in das Glas so lange destilliertes Wasser von Zimmerwärme, zuletzt vorsichtig und tropfenweise, einlaufen, bis die Wage abermals einspielt.

Nachdem die zweite Wägung beendet ist, rührt man die Flüssigkeit mit dem inzwischen im Glase verbliebenen Glasstabe so lange gehörig um, bis sich auch nicht die geringste Schlierenbildung mehr zeigt. Der ursprüngliche Ablauf ist dann auf die Hälfte seines Gehalts an Zucker verdünnt.

Zum Zwecke der Spindelung wird ein Teil der so vorbereiteten Flüssigkeit in einen Glaszylinder hineingegeben. Die Spindelung selbst erfolgt mittels der Brixschen Spindel nach den für die Spindelung von Branntwein, Mineralöl, Wein usw. bestehenden Regeln (siehe z. B. Alkoholermittelungsordnung, Centralblatt für das Deutsche Reich 1900, S. 377*). Zu beachten ist, daß die Prozente auf Fünftelprozente, die Wärmegrade auf ganze Grade abzulesen sind.

Da die abgelesenen Wärmegrade nicht immer mit der Normaltemperatur (20°) übereinstimmen, sind die abgelesenen Prozente nur scheinbare. Zu ihrer Umrechnung auf berichtigte Prozente Brix dient die am Schlusse dieser Anlage abgedruckte Tabelle 1. Sie enthält in der ersten mit „Wärmegrade“ überschriebenen Zeile die Temperaturen von 10 bis 29°, in der ersten mit „Abgelesene Prozente“ überschriebenen Spalte die scheinbaren abgelesenen Prozente. Die folgenden Spalten geben die berichtigten Prozente. Man sucht die der abgelesenen Temperatur entsprechende Spalte und geht in dieser bis zu derjenigen Zeile, an deren Anfang, in der ersten Spalte, die abgelesenen Prozente stehen. Die Zahl, auf die man trifft, gibt die berichtigten Prozente der verdünnten Lösung. Beträgt z. B. die abgelesene Temperatur 22° und die abgelesene Prozentangabe 38,6, so findet man für die berichtigten Prozente 38,7.

Die so ermittelten berichtigten Prozente sind mit 2 zu vervielfältigen, um die berichtigten Prozente der unverdünnten Lösung zu erhalten.

b) Polarisation. Bei der Polarisation der Zuckerabläufe ist nach Anlage C zu verfahren. Jedoch geschieht das Abwägen und Entfärben in nachfolgend angegebener Weise:

Zur Untersuchung wird nur das halbe Normalgewicht — 13,0 g — des Zuckerablaufs verwendet. Man wägt diese Menge in eine Messing- oder Porzellanschale ab, fügt 40—50 ccm lauwarmes destilliertes Wasser hinzu und rührt mit einem Glasstabe so lange um, bis der Ablauf im Wasser sich vollständig gelöst hat. Hierauf wird die Flüssigkeit in einen Meßkolben von 100 ccm Raumgehalt gefüllt und der an der Schale und dem Glasstabe noch haftende Rest mit etwa 10—20 ccm Wasser in den Kolben nachgespült. Darauf folgt die Klärung.

Man läßt zunächst etwa 5 ccm Bleiessig in den Kolben einfließen und mischt durch vorsichtiges Umschwenken. Ist die Flüssigkeit, nachdem der entstehende Niederschlag sich abgesetzt hat — was meist in wenigen Minuten geschieht —, noch zu dunkel, so fährt man mit dem Zusatze von Bleiessig fort, bis die genügende Helligkeit erreicht ist. Oft sind bis zu 12 ccm Bleiessig zur Klärung erforderlich. Dabei ist jedoch zu beachten, daß Bleiessig zwar genügend, aber in nicht zu großen Mengen zugesetzt werden darf; jeder hinzugesetzte Tropfen Bleiessig muß noch einen Niederschlag in der Flüssigkeit hervorbringen.

Gelingt es nicht, die Flüssigkeit durch den Zusatz von Bleiessig so weit zu klären, daß die Polarisation im 200 mm-Rohr ausgeführt werden kann, so ist zu versuchen, ob dies im 100 mm-Rohre möglich ist. Gelingt auch dies nicht, so muß eine neue Lösung hergestellt und diese vor dem Bleiessigzusatz mit etwa 10 ccm Alaunlösung versetzt werden; diese Lösungen geben mit Bleiessig starke Niederschläge, welche klärend wirken, und gestatten die Anwendung großer Mengen Bleiessig.

Die zur Klärung hinzugefügten Flüssigkeiten dürfen zusammen nicht so viel betragen, daß die Lösung im Kolben über die begrenzende Marke steigt. Nach der Klärung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gehörig durchgeschüttelt.

Nachdem die Polarisation ausgeführt ist, sind die abgelesenen Polarisationsgrade mit 2 zu vervielfältigen, weil nur das halbe Normalgewicht des Ablaufs zur Untersuchung verwendet worden ist. Hat man statt eines 200 mm-Rohres nur ein 100 mm-Rohr angewendet, so sind die abgelesenen Grade mit 4 zu vervielfältigen.

Berechnung des Quotienten. Bezeichnet man die ermittelten berichtigten Prozente Brix der unverdünnten Lösung mit B und die ermittelten Polarisationsgrade mit P, so berechnet sich der Quotient Q nach der Formel $Q = \frac{100\,P}{B}$. Bei der Angabe des Endergebnisses sind die Bruchteile auf volle Zehntel abzurunden, und zwar, wenn die zweite Stelle nach dem Komma weniger als 5 beträgt, nach unten, anderenfalls nach oben.

Beispiel für die Feststellung des Quotienten. 223 g eines Zuckerablaufs sind mit 223 g Wasser verdünnt worden. Die Brixsche Spindel zeigt 35,2 Prozent bei 21°; nach Tabelle 1 ist die berichtigte Prozentangabe 35,3, diese mit 2 vervielfältigt, gibt 70,6. Die Polarisation des halben Normalgewichts im 200 mm-Rohre sei 25,2 Grad, daher beträgt die wirkliche Polarisation $25{,}2 \times 2 = 50{,}4$ Grad. Der Quotient berechnet sich hiernach auf $\frac{100 \cdot 50{,}4}{70{,}6} = 71{,}39$ oder abgerundet 71,4.

Schlußbestimmung.

Über die Untersuchung ist eine Befundsbescheinigung auszustellen, welche außer einer genauen Bezeichnung der Probe folgende Angaben zu enthalten hat: das Ergebnis der Prüfung auf Invertzuckergehalt, die abgelesenen Prozente Brix der verdünnten Lösung, die Temperatur der Lösung, die berichtigten Prozente Brix nach der Vervielfältigung mit 2, das Ergebnis der Polarisation für das ganze Normalgewicht (also die abgelesenen Polarisationsgrade vervielfältigt mit 2 oder — bei Anwendung eines 100 mm-Rohres — mit 4) und den Quotienten.

Tabelle 1

zur Ermittelung der berichtigten Prozente Brix aus den abgelesenen Prozenten und Wärmegraden.

Abgelesene Prozente	Wärmegrade: 10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Berichtigte Prozente Brix zu nebenstehenden abgelesenen Prozenten und obigen Wärmegraden.																			
20,0	19,5	19,5	19,6	19,6	19,7	19,7	19,8	19,8	19,9	19,9	20,0	20,1	20,1	20,2	20,3	20,3	20,4	20,5	20,5	20,6
2	19,7	19,7	19,8	19,8	19,9	19,9	20,0	20,0	20,1	20,1	20,2	20,3	20,3	20,4	20,5	20,5	20,6	20,7	20,7	20,8
4	19,9	19,9	20,0	20,0	20,1	20,1	20,2	20,2	20,3	20,3	20,4	20,5	20,5	20,6	20,7	20,7	20,8	20,9	20,9	21,0
6	20,1	20,1	20,2	20,2	20,3	20,3	20,4	20,4	20,5	20,5	20,6	20,7	20,7	20,8	20,9	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2
8	20,3	20,3	20,4	20,4	20,5	20,5	20,6	20,6	20,7	20,7	20,8	20,9	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,4
21,0	20,5	20,5	20,6	20,6	20,7	20,7	20,8	20,8	20,9	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,4	21,5	21,5	21,6
2	20,7	20,7	20,8	20,8	20,9	20,9	21,0	21,0	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,4	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8
4	20,9	20,9	21,0	21,0	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3	21,4	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	21,9	22,0
6	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3	21,4	21,4	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	21,9	22,0	22,1	22,1	22,2
8	21,3	21,3	21,4	21,4	21,5	21,5	21,6	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	21,9	22,0	22,1	22,1	22,2	22,3	22,3	22,4
22,0	21,5	21,5	21,6	21,6	21,7	21,7	21,8	21,8	21,9	21,9	22,0	22,1	22,1	22,2	22,3	22,3	22,4	22,5	22,5	22,6
2	21,7	21,7	21,8	21,8	21,9	21,9	22,0	22,0	22,1	22,1	22,2	22,3	22,3	22,4	22,5	22,5	22,6	22,7	22,7	22,8
4	21,9	21,9	22,0	22,0	22,1	22,1	22,2	22,2	22,3	22,3	22,4	22,5	22,5	22,6	22,7	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0
6	22,1	22,1	22,2	22,2	22,3	22,3	22,4	22,4	22,5	22,5	22,6	22,7	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0	23,1	23,1	23,2
8	22,3	22,3	22,4	22,4	22,5	22,5	22,6	22,6	22,7	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0	23,1	23,1	23,2	23,3	23,3	23,4
23,0	22,5	22,5	22,6	22,6	22,7	22,7	22,8	22,8	22,9	22,9	23,0	23,1	23,1	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,6
2	22,7	22,7	22,8	22,8	22,9	22,9	23,0	23,0	23,1	23,1	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,5	23,6	23,7	23,8	23,8
4	22,9	22,9	23,0	23,0	23,1	23,1	23,2	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,5	23,6	23,7	23,7	23,8	23,9	24,0	24,0
6	23,1	23,1	23,2	23,2	23,3	23,3	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	23,7	23,7	23,8	23,9	23,9	24,0	24,1	24,2	24,2
8	23,3	23,3	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	23,6	23,7	23,7	23,8	23,9	23,9	24,0	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,4
24,0	23,5	23,5	23,6	23,6	23,7	23,7	23,8	23,8	23,9	23,9	24,0	24,1	24,1	24,2	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,6
2	23,6	23,7	23,7	23,8	23,8	23,9	24,0	24,0	24,1	24,1	24,2	24,3	24,3	24,4	24,5	24,5	24,6	24,7	24,8	24,8
4	23,8	23,9	23,9	24,0	24,0	24,1	24,2	24,2	24,3	24,3	24,4	24,5	24,5	24,6	24,7	24,7	24,8	24,9	25,0	25,0
6	24,0	24,1	24,1	24,2	24,2	24,3	24,4	24,4	24,5	24,5	24,6	24,7	24,7	24,8	24,9	24,9	25,0	25,1	25,2	25,2
8	24,2	24,3	24,3	24,4	24,4	24,5	24,6	24,6	24,7	24,7	24,8	24,9	24,9	25,0	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,4
25,0	24,4	24,5	24,5	24,6	24,6	24,7	24,8	24,8	24,9	24,9	25,0	25,1	25,1	25,2	25,3	25,3	25,4	25,5	25,6	25,6
2	24,6	24,7	24,7	24,8	24,8	24,9	25,0	25,0	25,1	25,1	25,2	25,3	25,3	25,4	25,5	25,5	25,6	25,7	25,8	25,8
4	24,8	24,9	24,9	25,0	25,0	25,1	25,2	25,2	25,3	25,3	25,4	25,5	25,5	25,6	25,7	25,7	25,8	25,9	26,0	26,0
6	25,0	25,1	25,1	25,2	25,2	25,3	25,4	25,4	25,5	25,5	25,6	25,7	25,7	25,8	25,9	25,9	26,0	26,1	26,2	26,2
8	25,2	25,3	25,3	25,4	25,4	25,5	25,6	25,6	25,7	25,7	25,8	25,9	25,9	26,0	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,4
26,0	25,4	25,5	25,5	25,6	25,6	25,7	25,8	25,8	25,9	25,9	26,0	26,1	26,1	26,2	26,3	26,3	26,4	26,5	26,6	26,6
2	25,6	25,7	25,7	25,8	25,8	25,9	26,0	26,0	26,1	26,1	26,2	26,3	26,3	26,4	26,5	26,5	26,6	26,7	26,8	26,8
4	25,8	25,9	25,9	26,0	26,0	26,1	26,2	26,2	26,3	26,3	26,4	26,5	26,5	26,6	26,7	26,7	26,8	26,9	27,0	27,0
6	26,0	26,1	26,1	26,2	26,2	26,3	26,4	26,4	26,5	26,5	26,6	26,7	26,7	26,8	26,9	26,9	27,0	27,1	27,2	27,2
8	26,2	26,3	26,3	26,4	26,4	26,5	26,6	26,6	26,7	26,7	26,8	26,9	26,9	27,0	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,4
27,0	26,4	26,5	26,5	26,6	26,6	26,7	26,8	26,8	26,9	26,9	27,0	27,1	27,1	27,2	27,3	27,3	27,4	27,5	27,6	27,6
2	26,6	26,7	26,7	26,8	26,8	26,9	27,0	27,0	27,1	27,1	27,2	27,3	27,3	27,4	27,5	27,5	27,6	27,7	27,8	27,8
4	26,8	26,9	26,9	27,0	27,0	27,1	27,2	27,2	27,3	27,3	27,4	27,5	27,5	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	28,0	28,0
6	27,0	27,1	27,1	27,2	27,2	27,3	27,4	27,4	27,5	27,5	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,2	28,2
8	27,2	27,3	27,3	27,4	27,4	27,5	27,6	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,4
28,0	27,4	27,5	27,5	27,6	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7
2	27,6	27,7	27,7	27,8	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,8	28,9
4	27,8	27,9	27,9	28,0	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	29,0	29,1
6	28,0	28,1	28,1	28,2	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3
8	28,2	28,3	28,3	28,4	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5

Abgelesene Prozente	Wärmegrade:																			
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
29,0	28,4	28,5	28,5	28,6	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,6	29,7
2	28,6	28,7	28,7	28,8	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,8	29,9
4	28,8	28,9	28,9	29,0	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1
6	29,0	29,1	29,1	29,2	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,2	30,3
8	29,2	29,3	29,3	29,4	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5
30,0	29,4	29,5	29,5	29,6	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7
2	29,6	29,7	29,7	29,8	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
4	29,8	29,9	29,9	30,0	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	31,0	31,1
6	30,0	30,1	30,1	30,2	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,2	31,3
8	30,2	30,3	30,3	30,4	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5
31,0	30,4	30,4	30,5	30,6	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,6	31,7
2	30,6	30,6	30,7	30,8	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9
4	30,8	30,8	30,9	31,0	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	32,0	32,1
6	31,0	31,0	31,1	31,2	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,2	32,3
8	31,2	31,2	31,3	31,4	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5
32,0	31,4	31,4	31,5	31,6	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,6	32,7
2	31,6	31,6	31,7	31,8	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9
4	31,8	31,8	31,9	32,0	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,8	32,8	32,9	33,0	33,1
6	32,0	32,0	32,1	32,2	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	33,0	33,0	33,1	33,2	33,3
8	32,2	32,2	32,3	32,4	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,2	33,2	33,3	33,4	33,5
33,0	32,4	32,4	32,5	32,6	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33,4	33,4	33,5	33,6	33,7
2	32,6	32,6	32,7	32,8	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,6	33,6	33,7	33,8	33,9
4	32,8	32,8	32,9	33,0	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34,0	34,1
6	33,0	33,0	33,1	33,2	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	34,0	34,0	34,1	34,2	34,3
8	33,2	33,2	33,3	33,4	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,2	34,2	34,3	34,4	34,5
34,0	33,4	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7
2	33,6	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,6	34,6	34,7	34,8	34,9
4	33,8	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35,0	35,1
6	34,0	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	35,0	35,0	35,1	35,2	35,3
8	34,2	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,2	35,2	35,3	35,4	35,5
35,0	34,4	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,4	35,4	35,5	35,6	35,7
2	34,6	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,6	35,6	35,7	35,8	35,9
4	34,8	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36,0	36,1
6	35,0	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	36,0	36,0	36,1	36,2	36,3
8	35,2	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,2	36,2	36,3	36,4	36,5
36,0	35,4	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,4	36,4	36,5	36,6	36,7
2	35,6	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,6	36,6	36,7	36,8	36,9
4	35,8	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,8	36,8	36,9	37,0	37,1
6	36,0	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	37,0	37,0	37,1	37,2	37,3
8	36,2	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,2	37,2	37,3	37,4	37,5
37,0	36,4	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,4	37,4	37,5	37,6	37,7
2	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,6	37,6	37,7	37,8	37,9
4	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,8	37,8	37,9	38,0	38,1
6	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	38,0	38,0	38,1	38,2	38,3
8	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,2	38,2	38,3	38,4	[illegible]
38,0	37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	[illegible]
2	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	[illegible]
4	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	[illegible]
6	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	[illegible]
8	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	[illegible]

Abgelesene Prozente	Wärmegrade:																			
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
39,0	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7
2	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9
4	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1
6	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3
8	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5
40,0	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7
2	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9
4	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1
6	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3
8	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5
41,0	40.3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7
2	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9
4	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5	41,5	41.6	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1
6	40,9	41,0	41,0	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3
8	41,1	41,2	41,2	41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5
42,0	41,3	41,4	41,4	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7
2	41,5	41,6	41,6	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9
4	41,7	41,8	41,8	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1
6	41,9	42,0	42,0	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3
8	42,1	42,2	42,2	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5
43,0	42,3	42,4	42,4	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7
2	42,5	42,6	42,6	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5	43.6	43,7	43,7	43,8	43,9
4	42,7	42,8	42,8	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1
6	42,9	43,0	43,0	43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3
8	43,1	43,2	43,2	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5
44,0	43,3	43,4	43,4	43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7
2	43,5	43,6	43,6	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5	44,6	44,7	44,7	44,8	44,9
4	43,7	43,8	43,8	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7	44,8	44,9	44,9	45,0	45,1
6	43,9	44,0	44,0	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7	44,7	44,8	44,9	45,0	45,1	45,1	45,2	45,3
8	44,1	44,2	44,2	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7	44,7	44,8	44,9	44,9	45,0	45,1	45,2	45,3	45,3	45,4	45,5
45,0	44,3	44,4	44,4	44,5	44,6	44,6	44,7	44,8	44,9	44,9	45,0	45,1	45,1	45,2	45,3	45,4	45,5	45,5	45,6	45,7
2	44,5	44,6	44,6	44,7	44,8	44,8	44,9	45,0	45,1	45,1	45,2	45,3	45,3	45,4	45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,9
4	44,7	44,8	44,8	44,9	45,0	45,0	45,1	45,2	45,3	45,3	45,4	45,5	45,5	45,6	45,7	45,8	45,9	45,9	46,0	46,1
6	44,9	45,0	45,0	45,1	45,2	45,2	45,3	45,4	45,5	45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,9	46,0	46,1	46,1	46,2	46,3
8	45,1	45,2	45,2	45,3	45,4	45,4	45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,9	45,9	46,0	46,1	46,2	46,3	46,3	46,4	46,5
46,0	45,3	45,4	45,4	45,5	45,6	45,6	45,7	45,8	45,9	45,9	46,0	46,1	46,1	46,2	46,3	46,4	46,5	46.5	46,6	46,7
2	45,5	45,6	45,6	45,7	45,8	45,8	45,9	46,0	46,1	46,1	46,2	46,3	46,3	46,4	46,5	46,6	46,7	46,7	46,8	46,9
4	45,7	45,8	45,8	45,9	46,0	46,0	46,1	46,2	46,3	46,3	46,4	46,5	46,5	46,6	46,7	46,8	46,9	46,9	47,0	47,1
6	45,9	46,0	46,0	46,1	46,2	46,2	46,3	46,4	46,5	46,5	46,6	46,7	46,7	46,8	46,9	47,0	47,1	47,1	47,2	47,3
8	46,1	46,2	46,2	46,3	46,4	46,4	46,5	46,6	46,7	46,7	46,8	46,9	46,9	47,0	47,1	47,2	47,3	47,3	47,4	47,5
47,0	46,3	46,4	46,4	46,5	46,6	46,6	46,7	46,8	46,9	46,9	47,0	47,1	47,1	47,2	47,3	47,4	47,5	47,5	47,6	47,7
2	46,5	46,6	46,6	46,7	46,8	46,8	46,9	47,0	47,1	47,1	47,2	47,3	47,3	47,4	47,5	47,6	47,7	47,7	47,8	47,9
4	46,7	46,8	46,8	46,9	47,0	47,0	47,1	47,2	47,3	47,3	47,4	47,5	47,5	47,6	47,7	47,8	47,9	47,9	48,0	48,1
6	46,9	47,0	47,0	47,1	47,2	47,2	47,3	47,4	47,5	47,5	47,6	47,7	47,7	47,8	47,9	48,0	48,1	48,1	48,2	48,3
8	47,1	47,2	47,2	47,3	47,4	47,4	47,5	47,6	47,7	47,7	47,8	47,9	47,9	48,0	48,1	48,2	48,3	48,3	48,4	48,5
48,0	47,3	47,4	47,4	47,5	47,6	47,6	47,7	47,8	47,9	47,9	48,0	48,1	48,1	48,2	48,3	48,4	48,5	48,5	48,6	48,7
2	47,5	47,6	47,6	47,7	47,8	47,8	47,9	48,0	48,1	48,1	48,2	48,3	48,3	48,4	48,5	48,6	48,7	48,7	48,8	48,9
4	47,7	47,8	47,8	47,9	48,0	48,0	48,1	48,2	48,3	48,3	48,4	48,5	48,5	48,6	48,7	48,8	48,9	48,9	49,0	49,1
6	47,9	48,0	48,0	48,1	48,2	48,2	48,3	48,4	48,5	48,5	48,6	48,7	48,7	48.8	48,9	49,0	49,1	49,1	49,2	49,3
8	48,1	48,2	48,2	48,3	48,4	48,4	48,5	48,6	48,7	48,7	48,8	48,9	48,9	49,0	49,1	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5

Abgelesene Prozente	Wärmegrade:																			
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
49,0	48,3	48,4	48,4	48,5	48,6	48,6	48,7	48,8	48,9	48,9	49,0	49,1	49,1	49,2	49,3	49,4	49,5	49,5	49,6	49,7
2	48,5	48,6	48,6	48,7	48,8	48,8	48,9	49,0	49,1	49,1	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5	49,6	49,7	49,7	49,8	49,9
4	48,7	48,8	48,8	48,9	49,0	49,0	49,1	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5	49,5	49,6	49,7	49,8	49,9	49,9	50,0	50,1
6	48,9	49,0	49,0	49,1	49,2	49,2	49,3	49,4	49,5	49,5	49,6	49,7	49,7	49,8	49,9	50,0	50,1	50,1	50,2	50,3
8	49,1	49,2	49,2	49,3	49,4	49,4	49,5	49,6	49,7	49,7	49,8	49,9	49,9	50,0	50,1	50,2	50,3	50,3	50,4	50,5
50,0	49,3	49,4	49,4	49,5	49,6	49,6	49,7	49,8	49,9	49,9	50,0	50,1	50,2	50,2	50,3	50,4	50,5	50,5	50,6	50,7

Anlage B.

Anleitung für die Chemiker zur Feststellung des Quotienten der Zuckerabläufe und zur Ermittelung des Raffinosegehalts.

Allgemeine Vorschriften.

Die Vorschriften unter I Ziffer 2 und 3 der Anlage A finden auch auf diese Feststellung Anwendung mit der Maßgabe, daß auch nicht geeichte, jedoch eichfähige Geräte Verwendung finden dürfen, sofern sie einer genauen Prüfung durch den untersuchenden Chemiker unterzogen sind; hierüber ist bei der Mitteilung des Ergebnisses ein entsprechender Vermerk zu machen. Auf die Spindeln und Gewichte bezieht sich diese Ausnahme nicht.

In allen Fällen, in denen eine chemische Ermittelung des Gesamtzuckergehaltes stattfindet, ist bei der Berechnung des Quotienten an die Stelle der Polarisationsgrade der Gesamtzuckergehalt, als Rohrzucker berechnet, zu setzen.

Nach den Ausführungsbestimmungen soll die Feststellung des Quotienten eines Zuckerablaufs einem Chemiker übertragen werden, wenn

a) bei der Abfertigungsstelle oder dem Amte, an welches die Probe versendet ist, zur Ermittelung des Quotienten geeignete Beamte nicht vorhanden sind;

b) der Zuckerablauf 2 oder mehr vom Hundert Invertzucker enthält;

c) der Anmelder die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalte beantragt hat.

Den Chemikern wird bei der Übersendung der Proben von der Amtsstelle jedesmal mitgeteilt werden, aus welchem der angegebenen Gründe die Untersuchung erfolgen soll und ob die Anwendung der Raffinoseformel gemäß § 2 Absatz 5 der Ausführungsbestimmungen zulässig ist.

In den unter a und b bezeichneten Fällen haben die Chemiker zunächst nach den Vorschriften der Anlage A zu verfahren, jedoch sind die Prozente Brix durch Ermittelung der Dichte des unverdünnten Ablaufs bei 20° mittels des Pyknometers zu berechnen. Die Berechnung darf nur auf Grund der nachstehenden Tabelle 2 geschehen. Ergibt diese vorläufige Untersuchung einen Quotienten, der kleiner ist als 70, und einen Invertzuckergehalt von 2 oder mehr vom Hundert, so tritt die chemische Untersuchung nach den Vorschriften des nachstehenden Abschnitts 1 ein.

Die gleichen Vorschriften gelten im Falle unter c, sobald es sich nicht um Berücksichtigung des Raffinosegehalts handelt. Ist dagegen auch die Berücksichtigung des Raffinosegehalts vom Anmelder verlangt, so ist bei einem 2 vom Hundert nicht erreichenden Gehalt an Invertzucker nach den Vorschriften des nachfolgenden Abschnitts 2a zu verfahren. Enthält der Ablauf 2 oder mehr vom Hundert Invertzucker und ist bei der Übersendung der Proben von der Amtsstelle mitgeteilt, daß die Anwendung der Raffinoseformel zulässig ist, so ist nach Abschnitt 2b zu verfahren. Die Untersuchung auf den Gehalt an Invertzucker geschieht in beiden Fällen nach der unter II 1 der Anlage A gegebenen Vorschrift.

Fortsetzung siehe S. 631.

Tabelle 2

zur Ermittelung der Prozente Brix aus der Dichte bei 20°.

Prozente Brix	Zehntel-Prozente:									
	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Dichte bei 20° für die nebenstehenden ganzen Prozente und obenstehenden Zehntel-Prozente Brix.									
0	0,9982	0,9986	0,9990	0,9994	0,9998	1,0002	1,0006	1,0010	1,0013	1,0017
1	1,0021	1,0025	1,0029	1,0033	1,0037	1,0041	1,0045	1,0048	1,0052	1,0056
2	1,0060	1,0064	1,0068	1,0072	1,0076	1,0080	1,0084	1,0088	1,0091	1,0095
3	1,0099	1,0103	1,0107	1,0111	1,0115	1,0119	1,0123	1,0127	1,0131	1,0135
4	1,0139	1,0143	1,0147	1,0151	1,0155	1,0159	1,0163	1,0167	1,0171	1,0175
5	1,0179	1,0183	1,0187	1,0191	1,0195	1,0199	1,0203	1,0207	1,0211	1,0215
6	1,0219	1,0223	1,0227	1,0231	1,0235	1,0239	1,0243	1,0247	1,0251	1,0255
7	1,0259	1,0263	1,0267	1,0271	1,0275	1,0279	1,0283	1,0287	1,0291	1.0295
8	1,0299	1,0303	1,0308	1,0312	1,0316	1,0320	1,0324	1,0328	1,0332	1,0336
9	1,0340	1,0344	1,0349	1,0353	1,0357	1,0361	1,0365	1,0369	1,0373	1,0377
10	1,0381	1,0386	1,0390	1,0394	1,0398	1,0402	1,0406	1,0410	1,0415	1,0419
11	1,0423	1,0427	1,0431	1,0435	1,0440	1,0444	1,0448	1,0452	1,0456	1,0460
12	1,0465	1,0469	1,0473	1,0477	1,0481	1,0486	1,0490	1,0494	1,0498	1,0502
13	1,0507	1,0511	1,0515	1,0519	1,0524	1,0528	1,0532	1,0536	1,0541	1,0545
14	1,0549	1,0553	1,0558	1,0562	1,0566	1,0570	1,0575	1,0579	1,0583	1,0587
15	1,0592	1,0596	1,0600	1,0605	1,0609	1,0613	1,0617	1,0622	1,0626	1,0630
16	1,0635	1,0639	1,0643	1,0648	1,0652	1,0656	1,0661	1,0665	1,0669	1,0674
17	1,0678	1,0682	1,0687	1,0691	1,0695	1,0700	1,0704	1,0708	1,0713	1,0717
18	1,0721	1,0726	1,0730	1,0735	1,0739	1,0743	1,0748	1,0752	1,0757	1,0761
19	1,0765	1,0770	1,0774	1,0779	1,0783	1,0787	1,0792	1,0796	1,0801	1,0805
20	1,0810	1,0814	1,0818	1,0823	1,0827	1,0832	1,0836	1,0841	1,0845	1,0850
21	1,0854	1,0859	1,0863	1,0868	1,0872	1,0877	1,0881	1,0886	1,0890	1,0895
22	1,0899	1,0904	1,0908	1,0913	1,0917	1,0922	1,0926	1,0931	1,0935	1,0940
23	1,0944	1,0949	1,0953	1,0958	1,0962	1,0967	1,0971	1,0976	1,0981	1,0985
24	1,0990	1,0994	1,0999	1,1003	1,1008	1,1013	1,1017	1,1022	1,1026	1,1031
25	1,1036	1,1040	1,1045	1,1049	1,1054	1,1059	1,1063	1,1068	1,1072	1,1077
26	1,1082	1,1086	1,1091	1,1096	1,1100	1,1105	1,1110	1,1114	1,1119	1,1124
27	1,1128	1,1133	1,1138	1,1142	1,1147	1,1152	1,1156	1,1161	1,1166	1,1170
28	1,1175	1,1180	1,1185	1,1189	1,1194	1,1199	1,1203	1,1208	1,1213	1,1218
29	1,1222	1,1227	1,1232	1,1237	1,1241	1,1246	1,1251	1,1256	1,1260	1,1265
30	1,1270	1,1275	1,1279	1,1284	1,1289	1,1294	1,1299	1,1303	1,1308	1,1313
31	1,1318	1,1323	1,1327	1,1332	1,1337	1,1342	1,1347	1,1351	1,1356	1,1361
32	1,1366	1,1371	1,1376	1,1380	1,1385	1,1390	1,1395	1,1400	1,1405	1,1410
33	1,1415	1,1419	1,1424	1,1429	1,1434	1,1439	1,1444	1,1449	1,1454	1,1459
34	1,1463	1,1468	1,1473	1,1478	1,1483	1,1488	1,1493	1,1498	1,1503	1,1508
35	1,1513	1,1518	1,1523	1,1528	1,1533	1,1538	1,1542	1,1547	1,1552	1,1557
36	1,1562	1,1567	1,1572	1,1577	1,1582	1,1587	1,1592	1,1597	1,1602	1,1607
37	1,1612	1,1617	1,1622	1,1627	1,1632	1,1637	1,1642	1,1647	1,1653	1,1658
38	1,1663	1,1668	1,1673	1,1678	1,1683	1,1688	1,1693	1,1698	1,1703	1,1708
39	1,1713	1,1718	1,1724	1,1729	1,1734	1,1739	1,1744	1,1749	1,1754	1,1759
40	1,1764	1,1770	1,1775	1,1780	1,1785	1,1790	1,1795	1,1800	1,1806	1,1811
41	1,1816	1,1821	1,1826	1,1831	1,1837	1,1842	1,1847	1,1852	1,1857	1,1863
42	1,1868	1,1873	1,1878	1,1883	1,1888	1,1894	1,1899	1,1904	1,1909	1,1915
43	1,1920	1,1925	1,1931	1,1936	1,1941	1,1946	1,1951	1,1957	1,1962	1,1967
44	1,1972	1,1978	1,1983	1,1988	1,1994	1,1999	1,2004	1,2010	1,2015	1,2020

Prozente Brix	Zehntel-Prozente: ,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
45	1,2025	1,2031	1,2036	1,2041	1,2047	1,2052	1,2057	1,2063	1,2068	1,2073
46	1,2079	1,2084	1,2089	1,2095	1,2100	1,2105	1,2111	1,2116	1,2122	1,2127
47	1,2132	1,2138	1,2143	1,2149	1,2154	1,2159	1,2165	1,2170	1,2176	1,2181
48	1,2186	1,2192	1,2197	1,2203	1,2208	1,2214	1,2219	1,2224	1,2230	1,2235
49	1,2241	1,2246	1,2252	1,2257	1,2263	1,2268	1,2274	1,2279	1,2285	1,2290
50	1,2296	1,2301	1,2307	1,2312	1,2318	1,2323	1,2329	1,2334	1,2340	1,2345
51	1,2351	1,2356	1,2362	1,2367	1,2373	1,2379	1,2384	1,2390	1,2395	1,2401
52	1,2406	1,2412	1,2418	1,2423	1,2429	1,2434	1,2440	1,2446	1,2451	1,2457
53	1,2462	1,2468	1,2474	1,2479	1,2485	1,2490	1,2496	1,2502	1,2507	1,2513
54	1,2519	1,2524	1,2530	1,2536	1,2541	1,2547	1,2553	1,2558	1,2564	1,2570
55	1,2575	1,2581	1,2587	1,2592	1,2598	1,2604	1,2610	1,2615	1,2621	1,2627
56	1,2632	1,2638	1,2644	1,2650	1,2655	1,2661	1,2667	1,2673	1,2678	1,2684
57	1,2690	1,2696	1,2701	1,2707	1,2713	1,2719	1,2725	1,2730	1,2736	1,2742
58	1,2748	1,2754	1,2759	1,2765	1,2771	1,2777	1,2783	1,2788	1,2794	1,2800
59	1,2806	1,2812	1,2818	1,2824	1,2830	1,2835	1,2841	1,2847	1,2853	1,2859
60	1,2865	1,2870	1,2876	1,2882	1,2888	1,2894	1,2900	1,2906	1,2912	1,2918
61	1,2924	1,2929	1,2935	1,2941	1,2947	1,2953	1,2959	1,2965	1,2971	1,2977
62	1,2983	1,2989	1,2995	1,3001	1,3007	1,3013	1,3019	1,3025	1,3031	1,3037
63	1,3043	1,3049	1,3055	1,3061	1,3067	1,3073	1,3079	1,3085	1,3091	1,3097
64	1,3103	1,3109	1,3115	1,3121	1,3127	1,3133	1,3139	1,3145	1,3151	1,3157
65	1,3163	1,3169	1,3175	1,3182	1,3188	1,3194	1,3200	1,3206	1,3212	1,3218
66	1,3224	1,3230	1,3236	1,3243	1,3249	1,3255	1,3261	1,3267	1,3273	1,3279
67	1,3286	1,3292	1,3298	1,3304	1,3310	1,3316	1,3323	1,3329	1,3335	1,3341
68	1,3347	1,3353	1,3360	1,3366	1,3372	1,3378	1,3384	1,3391	1,3397	1,3403
69	1,3409	1,3416	1,3422	1,3428	1,3434	1,3440	1,3447	1,3453	1,3459	1,3465
70	1,3472	1,3478	1,3484	1,3491	1,3497	1,3503	1,3509	1,3516	1,3522	1,3528
71	1,3535	1,3541	1,3547	1,3553	1,3560	1,3566	1,3572	1,3579	1,3585	1,3591
72	1,3598	1,3604	1,3610	1,3617	1,3623	1,3630	1,3636	1,3642	1,3649	1,3655
73	1,3661	1,3668	1,3674	1,3681	1,3687	1,3693	1,3700	1,3706	1,3713	1,3719
74	1,3725	1,3732	1,3738	1,3745	1,3751	1,3757	1,3764	1,3770	1,3777	1,3783
75	1,3790	1,3796	1,3803	1,3809	1,3816	1,3822	1,3829	1,3835	1,3841	1,3848
76	1,3854	1,3861	1,3867	1,3874	1,3880	1,3887	1,3893	1,3900	1,3907	1,3913
77	1,3920	1,3926	1,3933	1,3939	1,3946	1,3952	1,3959	1,3965	1,3972	1,3978
78	1,3985	1,3992	1,3998	1,4005	1,4011	1,4018	1,4025	1,4031	1,4038	1,4044
79	1,4051	1,4058	1,4064	1,4071	1,4077	1,4084	1,4091	1,4097	1,4104	1,4111
80	1,4117	1,4124	1,4130	1,4137	1,4144	1,4150	1,4157	1,4164	1,4170	1,4177
81	1,4184	1,4190	1,4197	1,4204	1,4210	1,4217	1,4224	1,4231	1,4237	1,4244
82	1,4251	1,4257	1,4264	1,4271	1,4278	1,4284	1,4291	1,4298	1,4305	1,4311
83	1,4318	1,4325	1,4332	1,4338	1,4345	1,4352	1,4359	1,4365	1,4372	1,4379
84	1,4386	1,4393	1,4399	1,4406	1,4413	1,4420	1,4427	1,4433	1,4440	1,4447
85	1,4454	1,4461	1,4468	1,4474	1,4481	1,4488	1,4495	1,4502	1,4509	1,4515
86	1,4522	1,4529	1,4536	1,4543	1,4550	1,4557	1,4564	1,4570	1,4577	1,4584
87	1,4591	1,4598	1,4605	1,4612	1,4619	1,4626	1,4633	1,4640	1,4646	1,4653
88	1,4660	1,4667	1,4674	1,4681	1,4688	1,4695	1,4702	1,4709	1,4716	1,4723
89	1,4730	1,4737	1,4744	1,4751	1,4758	1,4765	1,4772	1,4779	1,4786	1,4793
90	1,4800	1,4807	1,4814	1,4821	1,4828	1,4835	1,4842	1,4849	1,4856	1,4863
91	1,4870	1,4877	1,4884	1,4891	1,4898	1,4905	1,4912	1,4919	1,4926	1,4934
92	1,4941	1,4948	1,4955	1,4962	1,4969	1,4976	1,4983	1,4990	1,4997	1,5004
93	1,5012	1,5019	1,5026	1,5033	1,5040	1,5047	1,5054	1,5061	1,5069	1,5076
94	1,5083	1,5090	1,5097	1,5104	1,5112	1,5119	1,5126	1,5133	1,5140	1,5147

Prozente Brix	Zehntel-Prozente: ,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
95	1,5155	1,5162	1,5169	1,5176	1,5183	1,5191	1,5198	1,5205	1,5212	1,5219
96	1,5227	1,5234	1,5241	1,5248	1,5255	1,5263	1,5270	1,5277	1,5285	1,5292
97	1,5299	1,5306	1,5313	1,5321	1,5328	1,5335	1,5342	1,5350	1,5357	1,5364
98	1,5372	1,5379	1,5386	1,5393	1,5401	1,5408	1,5415	1,5423	1,5430	1,5437
99	1,5445	1,5452	1,5459	1,5467	1,5474	1,5481	1,5489	1,5496	1,5503	1,5511
100	1,5518	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(Fortsetzung von S. 628.)

1. Feststellung des Quotienten ohne Rücksicht auf Raffinosegehalt.

Die folgende Vorschrift gilt in allen Fällen, unbeschadet ob Stärkezucker vorhanden ist oder nicht.

Man wägt das halbe Normalgewicht (13 g) vom Ablauf ab, löst es in einem Meßkolben von 100 ccm Raumgehalt in 75 ccm Wasser, setzt 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 zu und erwärmt auf 67—70° im Wasserbade. Auf dieser Temperatur wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Umschütteln gehalten. Da das Anwärmen 2½—5 Minuten dauern kann, wird die Arbeit im ganzen 7½—10 Minuten in Anspruch nehmen; in jedem Falle soll sie in 10 Minuten beendet sein. Man füllt nach dem Erkalten zur Marke auf, verdünnt darauf 50 ccm von den 100 ccm zum Liter, nimmt davon 25 ccm (entsprechend 0,1625 g des Ablaufs) in einen Erlenmeyerschen Kolben und setzt, um die vorhandene freie Säure abzustumpfen, 25 ccm einer Lösung von kohlensaurem Natrium zu, welche durch Lösen von 1,7 g wasserfreiem Salze zum Liter bereitet ist. Darauf versetzt man mit 50 ccm Fehlingscher Lösung (Anlage A II 1), erhitzt in derselben Weise wie bei einer Invertzuckerbestimmung zum Sieden und hält die Flüssigkeit genau 2 Minuten im Kochen. Das Anwärmen der Flüssigkeit soll möglichst rasch mittels eines guten Dreibrenners geschehen und unter Benutzung eines Drahtnetzes mit übergelegter ausgeschnittener Asbestpappe 3½—4 Minuten in Anspruch nehmen; sobald die Flüssigkeit kräftig siedet, wird der Dreibrenner mit einem Einbrenner vertauscht. Nach dem Erhitzen verdünnt man die Flüssigkeit in dem Kolben mit der gleichen Raummenge luftfreien kalten Wassers und verfährt im übrigen genau nach dem für Invertzuckerbestimmung bekannten Verfahren der Gewichtsanalyse mittels Reduktion des Kupferoxyduls im Wasserstoffstrom oder Ausfällung des Kupfers aus der salpetersauren Lösung des Kupferoxyduls auf elektrolytischem Wege. Zur Berechnung des Ergebnisses aus der gefundenen Kupfermenge ist ausschließlich die nachfolgende Tabelle zu benutzen, welche den Rohrzuckergehalt unmittelbar in Prozenten angibt. Die Umrechnung des Invertzuckers in Rohrzucker ist demnach nicht erforderlich.

(Siehe Tabelle 3 Seite 632.)

Bei der Berechnung des Quotienten sind im Endergebnisse die Bruchteile auf Zehntel abzurunden, und zwar, wenn die zweite Stelle nach dem Komma weniger als 5 beträgt, nach unten, anderfalls nach oben.

Beispiel: 25 ccm des invertierten Zuckerablaufs, enthaltend 0,1625 g des Ablaufs, geben bei der Reduktion 171 mg Kupfer; diese entpsrechen 52,80 Prozent Zucker. Angenommen der Ablauf zeige 74,6 Prozent Brix, so ist sein Quotient 70,77 oder abgerundet 70,8.

2. Feststellung des Quotienten der Zuckerabläufe mit Rücksicht auf Raffinosegehalt.

a) Besteht Sicherheit darüber, daß der Gehalt an Invertzucker 2 vom Hundert nicht erreicht, so bedarf es außer der Feststellung der Prozente Brix nur der Bestimmung der Polarisation nach Anlage A und C vor und nach der Inversion, bezogen auf das ganze

Normalgewicht. Die Inversion ist nach dem unter 1 beschriebenen Verfahren auszuführen. Bezeichnen P und J die Polarisationsgrade, so ist

$$\text{der Gehalt an Zucker } Z = \frac{0{,}5124 \cdot P - J}{0{,}839}.$$

Tabelle 3

zur Berechnung des Rohrzuckergehalts aus der gefundenen Kupfermenge bei 2 Minuten Kochdauer und 0,1625 g Ablauf.

Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %	Kupfer mg	Rohrzucker %
79	23,57	106	32,31	133	40,74	160	49,29	187	57,85	214	66,77	241	75,69
80	23,88	107	32,68	134	41,11	161	49,60	188	58,15	215	67,08	242	76.00
81	24,12	108	33,05	135	41,42	162	49,91	189	58,52	216	67,38	243	76,37
82	24,43	109	33,29	136	41,66	163	50,22	190	58,83	217	67,69	244	76,68
83	24,74	110	33,60	137	42,03	164	50,58	191	59,14	218	68,06	245	77,05
84	25,05	111	33,91	138	42,34	165	50,83	192	59,45	219	68,37	246	77,35
85	25,35	112	34,22	139	42,65	166	51,20	193	59,82	220	68,68	247	77,72
86	25,66	113	34,58	140	42,95	167	51,51	194	60,18	221	69,05	248	78,03
87	25,97	114	34,83	141	43,26	168	51,82	195	60,43	222	69,42	249	78,40
88	26,28	115	35,14	142	43,57	169	52,12	196	60,80	223	69,66	250	78.71
89	26,52	116	35,51	143	43,88	170	52,43	197	61,17	224	70,03	251	79,02
90	27,45	117	35,75	144	44,18	171	52,80	198	61,42	225	70,40	252	79,38
91	27,69	118	36,06	145	44,49	172	53,11	199	61,78	226	70,71	253	79.69
92	28,00	119	36,43	146	44,86	173	53,42	200	62,15	227	71,02	254	80,06
93	28,31	120	36,74	147	45,11	174	53,72	201	62,46	228	71,38	255	80.37
94	28,62	121	36,98	148	45,48	175	54,03	202	62,77	229	71,69	256	80.74
95	28,92	122	37,35	149	45,78	176	54,34	203	63,08	230	72,00	257	81,05
96	29,23	123	37,66	150	46,15	177	54,65	204	63,45	231	72,37	258	81,35
97	29,54	124	37,97	151	46,40	178	55,01	205	63,75	232	72,68	259	81.72
98	29,85	125	38,28	152	46,77	179	55,32	206	64,06	233	73,05	260	82,09
99	30,15	126	38,58	153	47,08	180	55,63	207	64,43	234	73,35	261	82,40
100	30,46	127	38,89	154	47,32	181	55,94	208	64,80	235	73,66	262	82.71
101	30,83	128	39,20	155	47,69	182	56,25	209	65,05	236	74,03	263	83,08
102	31,08	129	39,51	156	48,00	183	56,62	210	65,42	237	74,34	264	83.45
103	31,38	130	39,82	157	48,37	184	56,86	211	65,78	238	74,71	265	83,69
104	31,75	131	40,18	158	48,62	185	57,17	212	66,03	239	75,02	266	84.06
105	32,06	132	40,43	159	48,98	186	57,54	213	66,40	240	75,38		

Will man außerdem den Gehalt an Raffinosehydrat ermitteln, so dient dazu die Formel $R = \frac{P - Z}{1{,}572}$.

Beispiel: Für einen Ablauf von 56,2 Prozent Brix, 56,6° direkter Polarisation und — 13,1° Polarisation nach der Inversion (bezogen auf das ganze Normalgewicht) berechnet sich der Zuckergehalt auf $Z = \frac{0{,}5124 \cdot 56{,}6 - (-13{,}1)}{0{,}839} = 50{,}18$ oder abgerundet 50,2 Prozent.

der Gehalt an Raffinosehydrat auf $R = \frac{56{,}6 - 50{,}2}{1{,}572} = 4{,}07$ oder abgerundet 4,1 Prozent.

der Quotient auf $Q = \frac{100 \cdot 50{,}2}{56{,}2} = 89{,}32$ oder abgerundet 89,3.

b) Bei einem Gehalte von 2 vom Hundert Invertzucker und darüber muß statt der direkten Polarisation (P) des vorigen Verfahrens die Bestimmung des Gesamtzuckers in dem invertierten Ablauf mittels Fehlingscher Lösung treten.

Nachdem die Prozente Brix ermittelt worden sind, bestimmt man den Gehalt des Ablaufs an Zucker (Z), indem man die durch den invertierten Ablauf aus Fehlingscher

Lösung abgeschiedene Menge Kupfer (Cu) nach den Vorschriften des Abschnitts 1 und die Inversionspolarisation (J) — bezogen auf das ganze Normalgewicht — feststellt.

Der Berechnung ist die folgende Formel zugrunde zu legen:

$$Z = \frac{582{,}98 . Cu - J . F_2}{0{,}9491 . F_1 + 0{,}3266 . F_2},$$

in welcher F_1 und F_2 die Reduktionsfaktoren einerseits des invertierten Rohrzuckers, andererseits der invertierten Raffinose bedeuten. Nachstehend sind diese Werte unter der Voraussetzung, daß nur Zucker, Invertzucker und Raffinose vorhanden sind, für die hauptsächlich in Betracht kommenden Kupfermengen von 0,120—0,230 g berechnet und ist die Formel durch Einsetzung der berechneten Werte vereinfacht worden.

Für Cu = 120 mg	ist Z = 247,0 . Cu — 0,608 . J
130 mg	Z = 247,4 . Cu — 0,607 . J
140 mg	Z = 247,7 . Cu — 0,606 . J
150 mg	Z = 248,1 . Cu — 0,605 . J
160 mg	Z = 248,4 . Cu — 0,604 . J
170 mg	Z = 248,7 . Cu — 0,604 . J
180 mg	Z = 249,2 . Cu — 0,604 . J
190 mg	Z = 249,7 . Cu — 0,604 . J
200 mg	Z = 250,0 . Cu — 0,604 . J
210 mg	Z = 250,4 . Cu — 0,605 . J
220 mg	Z = 251,2 . Cu — 0,606 . J
230 mg	Z = 251,7 . Cu — 0,607 . J.

Da die Reduktionsfaktoren sich nur sehr langsam ändern, so genügt die vorstehende Berechnung von 0,01 zu 0,01 g Kupfer. Milligramme Kupfer rundet man beim Aufsuchen des entsprechenden Wertes in der Tabelle auf Zentigramme ab, und zwar unterhalb 5 nach unten, andernfalls nach oben.

Den Gehalt an Raffinosehydrat findet man nach der Formel:

$$R = (1{,}054 . J + 0{,}344 . Z) . 1{,}178.$$

Beispiel: Der Ablauf habe eine Inversionspolarisation J = — 8,5° und eine Menge Kupfer — nach der Inversion und bezogen auf 0,1625 g Ablauf — Cu = 0,184 g ergeben, dann ist aus der Tabelle für Cu = 180 mg der Wert

Z = 249,2 . Cu — 0,604 . J oder
Z = 249,2 . 0,184 — 0,604 . (— 8,5)
Z = 50,98 Prozent oder abgerundet 51,0 Prozent.

Daraus berechnet sich nach obiger Raffinoseformel der Gehalt an Raffinosehydrat R = [1,054 . (— 8,5) + 0,344 . 51,0] . 1,178 = 10,11 Prozent oder abgerundet = 10,1 Prozent.

Schlußbestimmung.

Über jede Untersuchung ist eine Befundsbescheinigung auszustellen und der Amtsstelle, welche die Probe eingesendet hat, zu übermitteln. Die Bescheinigung hat außer der genauen Bezeichnung der Probe sowie einem Vermerk über die Art der verwendeten Meßgeräte zu enthalten:

1. in den eingangs unter a bezeichneten Fällen:
   α) wenn der Invertzuckergehalt 2 vom Hundert nicht erreicht:
   das Ergebnis der Prüfung auf Invertzuckergehalt, die Prozente Brix oder die Dichte bei 20° und die daraus berechneten Prozente Brix, die direkte Polarisation und den berechneten Quotienten;
   β) wenn der Invertzuckergehalt 2 oder mehr vom Hundert beträgt:
   das Ergebnis der Prüfung auf Invertzuckergehalt, die Prozente Brix oder die Dichte bei 20° und die daraus berechneten Prozente Brix, die nach dem Verfahren unter 1 gefundene Kupfermenge und den sich daraus ergebenden Gesamtzuckergehalt, schließlich den berechneten Quotienten;
2. in den eingangs unter b bezeichneten Fällen:
   wie zu 1β;

3. in den eingangs unter c bezeichneten Fällen:
   α) wenn der Invertzuckergehalt 2 vom Hundert nicht erreicht:
   das Ergebnis der Prüfung auf Invertzuckergehalt, die Prozente Brix oder die Dichte bei 20° und die daraus berechneten Prozente Brix, die Polarisation des Ablaufs vor und nach der Inversion — bezogen auf das ganze Normalgewicht —, den nach dem Verfahren unter 2a ermittelten Gehalt an Zucker, gegebenenfalls den an Raffinosehydrat, schließlich den berechneten Quotienten;
   β) wenn der Invertzuckergehalt 2 oder mehr vom Hundert beträgt:
   das Ergebnis der Prüfung auf Invertzuckergehalt, die Prozente Brix oder die Dichte bei 20° und die daraus berechneten Prozente Brix, die gefundene Kupfermenge, die Polarisation nach der Inversion — bezogen auf das ganze Normalgewicht —, die nach 2b berechnete Menge Zucker und gegebenenfalls des Raffinosehydrats, schließlich den berechneten Quotienten.

Anlage C.

Anleitung zur Bestimmung der Polarisation.

Zur Bestimmung der Polarisation für Zwecke der Steuerverwaltung darf nur ein Halbschattensaccharimeter benutzt werden. Für dieses entspricht bei Beobachtung im 200 mm-Rohre ein Grad Drehung einem Gehalte von 0,26 g Zucker in 100 ccm Flüssigkeit bei der Normaltemperatur von 20°; eine Zuckerlösung, welche in 100 ccm 26 g — das sogenannte Normalgewicht — Zucker enthält, bewirkt sonach eine Drehung von 100°. Demgemäß zeigen, wenn man im 200 mm-Rohre eine Lösung untersucht, welche in 100 ccm 26 g der Probe enthält, die Grade der Skala die Prozente Zucker an. Wendet man nur die Hälfte des Normalgewichts zur Untersuchung an, so müssen die abgelesenen Grade verdoppelt werden, um Prozente Zucker zu erhalten. Dasselbe gilt für diejenigen Fälle, in denen die Untersuchung einer das ganze Normalgewicht enthaltenden Lösung in einem 100 mm-Rohre erfolgt. Andererseits machen Untersuchungen von Lösungen des doppelten Normalgewichts im 200 mm-Rohre, sowie von solchen des einfachen Normalgewichts im 400 mm-Rohre die Halbierung der abgelesenen Grade erforderlich.

Die Untersuchungen sind, namentlich bei Polarisationen nach der Inversion, möglichst bei der vorangegebenen Normaltemperatur vorzunehmen.

Bei der Polarisation ist wie folgt zu verfahren:

Man stellt auf einer geeigneten Wage zunächst das Gewicht einer Messingschale oder eines zur Aufnahme des zu untersuchenden Zuckers dienenden, zweckmäßig an den beiden Langseiten umgebogenen Kupferblechs fest und wägt darauf das Normalgewicht, 26 g, des zu untersuchenden Zuckers ab. Falls die Zuckerprobe nicht gleichmäßig gemischt ist, ist es notwendig, sie vor dem Abwägen unter Zerdrücken der etwa vorhandenen Klumpen gut durchzurühren. Die Wägung muß mit einer gewissen Schnelligkeit geschehen, weil sonst, besonders in warmen Räumen, die Probe Wasser abgeben kann, wodurch die Polarisation erhöht wird. Man löst die abgewogene Zuckermenge alsdann in der Messingschale auf oder schüttelt sie vom Kupferblech durch einen Trichter in einen Meßkolben von 100 ccm Raumgehalt, spült anhängende Zuckerteilchen mit etwa 80 ccm destilliertem Wasser von Zimmerwärme, welches man einer Spritzflasche entnimmt, nach und bewegt die Flüssigkeit im Kolben unter leisem Schütteln und Zerdrücken größerer Klümpchen mit einem Glasstabe so lange, bis der Zucker sich vollständig gelöst hat. Am Glasstabe haftende Zuckerlösung wird beim Entfernen des Stabes mit destilliertem Wasser ins Kölbchen zurückgespült und dieses eine halbe Stunde lang in Wasser von 20° gestellt. Hierauf wird die Flüssigkeit im Kolben mittels destillierten Wassers genau bis zur Marke aufgefüllt. Zu diesem Zwecke hält man den Kolben in senkrechter Stellung gegen das Licht so vor sich, daß in der Höhe des Auges die Kreislinie der Marke sich als eine gerade Linie darstellt, und setzt tropfenweise destilliertes Wasser zu, bis der untere, dunkel erscheinende Rand der gekrümmten Oberfläche der Flüssigkeit im Kolbenhalse in eine Linie mit dem als Marke dienenden Ätzstrich fällt. Nach dem Auffüllen ist der Kolbenhals mit Filtrierpapier zu trocknen und die Flüssigkeit durch Schütteln gut, mindestens 1—2 Minuten lang, durchzumischen.

Zuckerlösungen, welche nach der weiterhin zu erwähnenden Filtrierung nicht klar oder noch so dunkel gefärbt sind, daß sie im Polarisationsapparate nicht hinlänglich durchsichtig sind, müssen vor dem Auffüllen zur Marke geklärt oder, wenn erforderlich, entfärbt werden.

Die Klärung geschieht in der Regel durch Zusatz von 3—5 ccm eines dünnen Breies von Tonerdehydrat nebst 1—3 ccm Bleiessig. Gelingt die Klärung auf diese Weise nicht, so ist der Bleiessigzusatz vorsichtig zu vermehren, jedoch nur so weit, daß jeder neu hinzugesetzte Tropfen Bleiessig noch einen Niederschlag hervorruft.

Nach der Klärung wird der innere Teil des Halses des Kölbchens mit destilliertem Wasser mittels einer Spritzflasche abgespült und die Lösung in der oben angegebenen Weise bis zur Marke aufgefüllt. Hierauf wird die im Halse des Kölbchens etwa noch anhaftende Flüssigkeit mit Fließpapier abgetupft, die Öffnung des Kölbchens durch Andrücken eines Fingers geschlossen und der Inhalt durch wiederholtes Umkehren und Schütteln des Kolbens gut durchgemischt.

Bezüglich der Klärung gelten folgende allgemeine Bemerkungen:

1. Die Flüssigkeit braucht um so weniger entfärbt zu sein, je größer die Lichtstärke der Lampe ist, welche zur Beleuchtung des Polarisationsapparats dient. Man bedient sich einer Glühlichtlampe (Spiritus oder Gas) oder einer Petroleumlampe, im Notfall auch einer gewöhnlichen Gaslampe oder einer elektrischen Lampe, welche zu dem vorliegenden Zwecke zugerichtet ist. Doch ist ein chromsäurehaltiges Strahlenfilter zwischen Lichtquelle und Auge einzuschalten.
2. Bleiessig darf nie in allzu großer Menge zugesetzt werden. Bei einiger Übung lernt man sehr bald erkennen, wann mit dem Bleiessigzusatz aufgehört werden muß.
3. Die Wirkung des Klärmittels ist um so besser, je kräftiger die Flüssigkeit nach dem Auffüllen zur Marke durchgeschüttelt wird.

Man schreitet alsdann zur Filtrierung der Flüssigkeit mittels eines in einen Glastrichter eingesetzten Papierfilters. Der Trichter wird auf einen sogenannten Filtrierzylinder, welcher die Flüssigkeit aufnimmt, gesetzt und, um Verdunstung zu verhüten, mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase bedeckt. Trichter und Zylinder müssen ganz trocken sein; ein Feuchtigkeitsgehalt würde eine nachträgliche Verdünnung der Zuckerlösung bewirken.

Zweckmäßig wird das Filter so groß hergestellt, daß man die 100 ccm Flüssigkeit auf einmal aufgeben kann; auch empfiehlt es sich, falls das Papier nicht sehr dick ist, ein doppeltes Filter anzuwenden. Die ersten durchlaufenden Tropfen werden weggegossen, weil sie trübe sind und durch den Feuchtigkeitsgehalt des Filtrierpapiers beeinflußt sein können. Ist das nachfolgende Filtrat trübe, so muß es auf das Filter zurückgegossen werden, bis die Flüssigkeit klar durchläuft. Es ist dringend notwendig, diese Vorsichtsmaßregel nicht zu verabsäumen, da nur mit ganz klaren Flüssigkeiten sich sichere polarimetrische Beobachtungen anstellen lassen.

Nachdem auf die beschriebene Weise eine klare Lösung erzielt worden ist, wird das Rohr, welches zur polarimetrischen Beobachtung dienen soll, mit dem dazu erforderlichen Teile der im Filtrierzylinder aufgefangenen Flüssigkeit gefüllt.

In der Regel ist ein 200 mm-Rohr zu benutzen; wird dabei eine genügende Klarheit des Bildes im Polarisationsapparat nicht erreicht, so ist die Benutzung eines 100 mm-Rohres vorzuziehen.

Die Beobachtungsrohre sind aus Messing oder Glas gefertigt; ihr Verschluß an beiden Enden wird durch runde Glasplatten, sogenannte Deckgläschen, bewirkt. Festgehalten werden die Deckgläschen entweder durch aufzusetzende Schraubenkapseln oder durch federnde Kapseln, welche über das Rohr geschoben und von den Federn festgehalten werden.

Die Rohre müssen gut gereinigt und getrocknet sein. Die Reinigung geschieht zweckmäßig durch wiederholtes Ausspülen mit Wasser und Nachstoßen eines trocknen Pfropfens aus Papier oder entfetteter Watte mittels eines Holzstabes. Die Deckgläser müssen blank geputzt sein und dürfen keine fehlerhaften Stellen oder Schrammen zeigen. Beim Füllen des Rohres ist seine Erwärmung durch die Hand zu vermeiden. Man faßt deshalb das unten geschlossene Rohr am oberen Teile nur mit zwei Fingern an, gießt es so voll, daß die Flüssigkeitskuppe die obere Öffnung überragt, wartet kurze Zeit, um etwa ent-

standenen Luftblasen Zeit zum Aufsteigen zu lassen — was durch sanftes Aufstoßen des senkrecht gehaltenen Rohres beschleunigt wird —, und schiebt das Deckgläschen von der Seite in wagerechter Richtung über die Öffnung des Rohres. Das Aufschieben muß so schnell und sorgfältig ausgeführt werden, daß unter dem Deckgläschen keine Luftblase entstehen kann. Ist das Überschieben das erstemal nicht befriedigend ausgefallen, so muß es wiederholt werden, nachdem man das Deckgläschen wieder geputzt und getrocknet und die Kuppe der Zuckerlösung an der Mündung des Rohres durch Hinzufügen einiger Tropfen der Flüssigkeit wieder hergestellt hat. Nach dem Aufschieben des Deckgläschens wird das Rohr mit der Kapsel verschlossen. Erfolgt der Verschluß mit einer Schraubenkapsel, so ist mit Sorgfalt darauf zu achten, daß diese nur so weit angezogen wird, daß das Deckgläschen nur eben in fester Lage sich befindet; ist das Deckgläschen zu fest angezogen, so kann es optisch aktiv werden, und man erhält bei der Polarisation ein unrichtiges Ergebnis. Ist die Schraube zu stark angezogen worden, so genügt es nicht, sie zu lockern, sondern man muß auch längere Zeit warten, bevor man die Polarisation vornimmt, da die Deckgläschen das angenommene Drehungsvermögen zuweilen nur langsam wieder verlieren. Um sicher zu gehen, wiederholt man alsdann die Beobachtung mehrere Male nach Verlauf von je 10 Minuten, bis das Ergebnis eine Änderung nicht mehr erleidet.

Nachdem das Rohr gefüllt ist, hält man es gegen das Licht und überzeugt sich, ob das Gesichtsfeld kreisrund erscheint und ob insbesondere keine Teile des zur Milderung der Pressung des Deckgläschens eingelegten Gummiringes über den inneren Metallrand der Verschlußkapsel hervorragen. Zeigen sich solche Gummiteile, so ist ein anderes trockenes Rohr unter Verwendung eines weiter ausgeschnittenen Gummiringes mit der Flüssigkeit zu füllen. Sodann wird der Polarisationsapparat zur Beobachtung bereit gemacht. Dieser soll in einem Raum aufgestellt werden, welcher möglichst eine Wärme von 20° zeigt und welcher durch Verhängen der Fenster und dergleichen nach Möglichkeit verdunkelt ist, damit das Auge bei der Beobachtung durch seitliche Lichtstrahlen nicht gestört wird. Es ist darauf zu achten, daß die zum Apparat gehörige Lampe in gutem Stande sei. Man stellt die Lampe in einer Entfernung von 15—20 cm vom Apparat auf. Nach dem Anzünden wartet man mindestens eine Viertelstunde, ehe man zur Polarisation schreitet. Jede Veränderung der Beschaffenheit der Flamme oder der Entfernung der Lampe vom Apparat, also jedes Hoch- oder Niedrigschrauben des Dochtes oder der Flamme, jedes Vorwärtsschieben oder Drehen der Lampe beeinflußt das Ergebnis der Beobachtung.

Durch Verschiebung des Fernrohres, welches an dem vorderen Ende des Apparats sich befindet, stellt man diesen alsdann so ein, daß die Linie, welche das Gesichtsfeld im Apparat in zwei Teile teilt, scharf zu erkennen ist. Man drückt dabei das Auge nicht an das Augenglas des Fernrohrs an, sondern hält es 1—3 cm davon ab und sorgt dafür, daß der Körper während der Beobachtung in bequemer Stellung sich befindet, da jede unnatürliche Stellung zu einer störenden Anstrengung des Auges führt. Wenn der Apparat richtig eingestellt ist, muß das Gesichtsfeld kreisrund und scharf begrenzt erscheinen. Man beruhige sich niemals mit einer unvollkommenen Erfüllung dieser Vorbedingung, sondern ändere die Stellung der Lampe des Apparats oder des Fernrohrs so lange, bis man das bezeichnete Ziel erreicht hat.

Man überzeugt sich zunächst von der Richtigkeit des Apparats, indem man die Polarisation einer Quarzplatte bestimmt, deren Drehungswert bekannt ist. Man legt die Platte so in den vorderen Teil des Apparats hinein, daß sie dem Beobachter zugekehrt ist, schließt den Deckel des Apparats und schreitet nun zur Beobachtung, indem man die Schraube unterhalb des Fernrohres hin und her spielen läßt, bis die beiden durch die Linie getrennten Hälften des Gesichtsfeldes gleich beschattet erscheinen.

Das Ergebnis der Nullpunktablesung wird in folgender Weise festgestellt: Man liest an der mit einem Nonius versehenen Skala des Apparats, welche man durch Verschiebung eines Spiegels scharf sichtbar machen kann, das Ergebnis der Einstellung ab. Auf dem festliegenden Nonius ist der Raum von 9 Teilen der Skala in 10 gleiche Teile geteilt. Auf der Skala liest man die ganzen Grade von 0 bis zum letzten Gradstriche vor dem Nullpunkte des Nonius ab; die Teilung des Nonius wird zur Ermittelung der zuzuzählenden Zehntel benutzt; diese sind durch die Nummer desjenigen Nonienstrichs ge-

geben, welcher sich mit einem der Striche der Skala deckt. Wenn der Apparat richtig ist, so muß die gefundene Drehung mit dem bekannten Polarisationswerte der Quarzplatte übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, so muß die Abweichung bei der Polarisation der Zuckerprobe in Anrechnung gebracht werden.

Man begnügt sich nicht mit einer Einstellung, sondern macht mindestens 6 Einstellungen und berechnet das Mittel der dabei gefundenen Abweichungen. Geben einzelne Ablesungen eine Abweichung von mehr als $^3/_{10}$ Teilstrichen von dem Durchschnitte, so werden sie als unrichtig ganz außer Betracht gelassen. Zwischen je zwei Beobachtungen gönnt man dem Auge 20—40 Sekunden Ruhe.

Nachdem die Prüfung des Apparats stattgefunden hat, wird das Rohr mit der Zuckerlösung in den Apparat gelegt. Man wiederholt jetzt die Scharfeinstellung des Fernrohrs, bis die Linie, welche das Gesichtsfeld teilt, wieder deutlich sichtbar und ein scharfes kreisrundes Bild des Gesichtsfeldes erzielt wird. Bleibt das Gesichtsfeld auch nach Veränderung der Einstellung getrübt, so muß die ganze Untersuchung noch einmal von vorn begonnen werden. Hat man dagegen ein klares Bild erzielt, so dreht man die unter dem Fernrohre befindliche Schraube wieder so lange, bis gleiche Beschattung eingetreten ist. Hierauf liest man an der Skala denjenigen Grad, welcher dem Nullpunkte des Nonius vorangeht, und an letzterem die Zehntelgrade ab. Wiederum führt man die einzelnen Beobachtungen mit Zwischenräumen von 10—40 Sekunden so lange aus, bis 5 oder 6 derselben untereinander um nicht mehr als $^3/_{10}$ Grade abweichen; als Endergebnis der Polarisation nimmt man den Durchschnitt der so ermittelten Werte. Ergab die Prüfung der Quarzplatte nicht den richtigen Wert, so muß man die Abweichung berücksichtigen, und zwar hinzurechnen, wenn die Polarisation zu niedrig, und abziehen, wenn sie zu hoch war.

Anlage D.

Bestimmungen über Steuervergütung und Steuerbefreiung. (Im Auszuge.)

I. Zu § 6 Ziffer 1 des Gesetzes.

§ 1. Für die nachbezeichneten Waren, nämlich:

A. Schokolade und sonstige kakaohaltige Waren, soweit für diese nicht die Vergütung nach Maßgabe der Ausführungsbestimmungen zum Gesetze vom 22. April 1892, betreffend die Vergütung des Kakaozolls, beantragt wird,

B. Zuckerwerk, und zwar:
- a) Karamellen (Bonbons, Boltjes) mit Ausnahme der Gummibonbons,
- b) Dragees (überzuckerte Samen und Kerne, auch unter Zusatz von Mehl),
- c) Raffinadezeltchen (Zucker in Zeltchenform, auch mit Zusatz von ätherischen Ölen oder Farbstoffen),
- d) Schaumwaren (Gemenge von Zucker mit einem Bindemittel, wie Eiweiß, auch nebst einer Geschmacks- oder Heilmittelzutat),
- e) Dessertbonbons (Fondants usw. aus Zucker und Einlagen von Schachtelmus, Früchten usw.),
- f) Marzipanmasse und Marzipanwaren (Zucker mit zerquetschten Mandeln),
- g) Kakes und ähnliche Backwaren,
- h) verzuckerte Süd- und einheimische Früchte, glasiert oder kandiert, in Zuckerauflösungen eingemachte Früchte, als: Schachtelmus (Marmelade), Pasten, Kompott, Gallerte (Gelee),

C. zuckerhaltige alkoholhaltige Flüssigkeiten, als:
- a) versüßte Trinkbranntweine,
- b) mit Zucker eingekochte alkoholhaltige Fruchtsäfte (Fruchtsirupe),

D. flüssigen Raffinadezucker,

E. den Invertzuckersirup, welcher als Fruchtzucker oder Honigsirup in den Handel gelangt,

und

F. eingedickte Milch,

wird, wenn zu ihrer Herstellung im freien Verkehr befindlicher Zucker verwendet worden ist, bei der Ausfuhr oder der Niederlegung in öffentlichen Niederlagen oder in Privatlagern unter amtlichem Mitverschluß die Zuckersteuer für den verwendeten Zucker vergütet.

Nach näherer Bestimmung der obersten Landesfinanzbehörde kann auch für Waren der genannten Art, zu deren Herstellung im freien Verkehr befindliche, nachweislich versteuerte Abläufe verwendet worden sind, die Steuer vergütet werden.

§ 2. Ein Anspruch auf Steuervergütung steht nur demjenigen zu, welcher die Waren hergestellt und sich vor der Herstellung der Steuerbehörde gegenüber schriftlich verpflichtet hat, Honig sowie steuerfreie Abläufe und Rübensäfte, ferner, soweit dies nachstehend nicht ausdrücklich gestattet ist, Stärkezucker und, abgesehen von dem Falle des § 1 Abs. 2, auch steuerpflichtige Abläufe nicht zur Bereitung von Waren derjenigen Art zu verwenden, für welche er die Vergütung in Anspruch nimmt.

Die Aufsicht darüber, daß der übernommenen Verpflichtung entsprochen wird, ist durch Einsicht der Fabrikbücher und Überwachung des Betriebs nach den von der Direktivbehörde zu erlassenden Vorschriften auszuüben.

Fabrikinhabern, welche der übernommenen Verpflichtung zuwidergehandelt haben, ist die Vergütung der Zuckersteuer hinfort zu versagen.

Die Vergütung erfolgt, soweit nicht bezüglich einzelner Arten von Waren eine andere Berechnung vorgeschrieben wird, für die Gesamtmenge des nachweisbar vorhandenen Zuckers mit Einschluß des invertierten, nicht aber für denjenigen Teil des verwendeten Zuckers, der im Laufe der Herstellung ausgeschieden oder verloren gegangen ist.

Die oberste Landesfinanzbehörde ist ermächtigt, für einzelne Betriebe erforderlichenfalls weitere Aufsichtsmaßnahmen anzuordnen.

§ 3. Die Vergütungsfähigkeit der Waren ist dadurch bedingt, daß sie mindestens 10 vom Hundert ihres Reingewichts an Zucker enthalten.

Ein Zusatz von Stärkezucker ist bei den im § 1 unter B a und h genannten Waren gestattet. Zum Färben der Zuckerwaren darf in jedem Falle aus Stärkezucker bereitete Zuckerfarbe verwendet werden.

§ 4. Die Steuervergütung kann nur beansprucht werden, wenn

a) zuckerhaltige alkoholhaltige Flüssigkeiten, für welche auch Vergütung der Branntweinsteuer in Anspruch genommen wird, in der die Vergütung dieser Abgabe bedingenden Mindestmenge zur Abfertigung gestellt werden,
b) in den übrigen Fällen die in den gleichzeitig zur Ausfuhr oder Niederlegung angemeldeten Waren enthaltene Zuckermenge mindestens 100 kg beträgt.

Die Direktivbehörde ist befugt, Ausnahmen hiervon zuzulassen.

§ 5. Die zuckerhaltigen Waren, für welche die Gewährung von Steuervergütung beansprucht wird, sind einer von der obersten Landesfinanzbehörde für befugt erklärten Steuerstelle anzumelden und vorzuführen. Zur Anmeldung sind Vordrucke nach Muster 4 oder, falls die Gestellung der zuckerhaltigen Waren bei einer anderen Amtsstelle erfolgen soll, nach Muster 9 zu benutzen. Im letzteren Falle ist die Anmeldung in doppelter Ausfertigung einzureichen.

Die Anmeldung hat anzugeben:

1. Zahl, Verpackungsart, Bezeichnung und Rohgewicht der Packstücke,
2. Zahl und Art der inneren Umschließungen,
3. Art und Reingewicht der zuckerhaltigen Waren,
4. den Zuckergehalt der einzelnen Waren in Hundertteilen ihres Reingewichts und
5. die Gesamtzuckermenge, welche in den Waren enthalten ist oder für welche die Vergütung beansprucht wird.

Bezüglich der Zulässigkeit einer Anmeldung des Rohgewichts der zuckerhaltigen Waren nach dem Gesamtbetrage finden die Vorschriften der §§ 39 und 41 der Ausführungsbestimmungen Anwendung.

Statt des wirklichen Zuckergehalts und der wirklich vorhandenen Gesamtzuckermenge kann der Mindestgehalt an Zucker und eine diesem entsprechende Gesamtzuckermenge angegeben werden.

§ 8. Die Untersuchung der Waren und die Feststellung ihres Zuckergehalts erfolgt auf Grund von Proben, die von der Abfertigungsstelle unter Mitwirkung eines Oberbeamten und unter Zuziehung des Versenders zu entnehmen sind. Die Untersuchung geschieht auf Kosten des Versenders durch einen von der Direktivbehörde auf die Wahrnehmung der Ansprüche der Steuerverwaltung verpflichteten Chemiker nach Maßgabe der Anweisung in Anlage E.

Es bleibt der obersten Landesfinanzbehörde überlassen, die Feststellung des Zuckergehalts solcher Waren, bei denen er zufolge der gesammelten Erfahrungen mit Sicherheit durch die Polarisation bestimmt werden kann, einer zur Ermittelung des Quotienten der Zuckerabläufe berechtigten Amtsstelle (vergl. § 2 der Ausführungsbestimmungen) zu übertragen.

Die Untersuchung der Ware auf den Zuckergehalt braucht stets nur so weit ausgedehnt zu werden, daß das Vorhandensein eines der Anmeldung entsprechenden Gehalts an Zucker in der Ware nachgewiesen wird.

§ 9. Von jeder Gattung von Waren, welche unter der nämlichen Benennung und mit dem nämlichen Zuckergehalt angemeldet ist, und wenn bezüglich der Gleichartigkeit der Ware Zweifel bestehen, von jedem für nicht gleichartig erachteten Teile der Sendung, nach vorgängiger Feststellung des Gewichts dieses Teiles, muß eine Probe von mindestens 100 g Gewicht entnommen, im Beisein des Versenders gehörig verpackt und mit amtlichem Siegel verschlossen werden, welchem der Versender sein eigenes Siegel beifügen kann.

§ 10. Bei Waren aus Fabriken, deren Inhaber sich schriftlich verpflichtet haben, unter einer bestimmten Benennung stets nur gleichartige Waren von einer näher anzugebenden und durch Hinterlegung von Mustern festzustellenden Beschaffenheit mit dem nämlichen Zuckerzusatze zur Anmeldung zu bringen, ist nach näherer Bestimmung der Direktivbehörde von regelmäßiger Untersuchung der Ware durch einen Chemiker abzusehen und, falls sich bei der Revision keine Abweichung der Ware von den Mustern ergibt, der in der Anmeldung angegebene Zuckergehalt als richtig anzunehmen. Die Steuerstelle ist jedoch verpflichtet, auch von anscheinend dem Muster entsprechenden Waren ab und zu Proben zu entnehmen und auf Kosten der Versender untersuchen zu lassen.

§ 11. Zuckerhaltige Waren, für welche die Gewährung einer Steuervergütung beantragt ist, dürfen von dem Zeitpunkte der Abfertigung ab nur unter amtlichem Verschluß oder unter amtlicher Begleitung versendet werden. Im übrigen finden auf die Abfertigung die Vorschriften in §§ 61—67 der Ausführungsbestimmungen sinngemäße Anwendung.

§ 15. Karamellen, welche Stärkezucker enthalten, sind nur vergütungsfähig, wenn sie mindestens 80 Grad Rechtsdrehung zeigen. Die Vergütung wird stets nur für 50 vom Hundert des Gewichts der Ware gewährt. Die Vergütung ist zu versagen, wenn bei den von den Aufsichtsbeamten in der Fabrik von Zeit zu Zeit vorzunehmenden Untersuchungen ermittelt wird, daß die zur Ausfuhr gelangenden stärkezuckerhaltigen Karamellen weniger als 50 vom Hundert ihres Gewichts an Rohrzucker enthalten.

Für Karamellen, welche Stärkezucker nicht enthalten, ist die volle Vergütung für die ermittelte Zuckermenge zu gewähren.

§ 16. Für Erzeugnisse der im § 1 unter B h und C b bezeichneten Art wird mit Rücksicht auf den natürlichen Zuckergehalt der zur Herstellung der Waren verwendeten Früchte die Steuervergütung auf 90 vom Hundert der ermittelten Zuckermenge beschränkt.

Für verzuckerte oder in Zuckerauflösungen eingemachte Früchte gilt diese Bestimmung nur für den Fall, daß bei ihrer Herstellung Stärkezucker nicht verwendet worden ist. Wenn bei der Herstellung auch Stärkezucker Verwendung gefunden hat, erfolgt die Vergütung nach Maßgabe des Gehalts an Rohrzucker, welcher nach der in der Anlage E unter B h Abs. 2 ff. enthaltenen Anweisung gefunden wird.

Für den im § 1 unter D bezeichneten flüssigen Raffinadezucker ist die Steuervergütung nach einem Zuckergehalte von 75 vom Hundert festzusetzen, solange nicht ein geringerer ermittelt worden ist.

II. Zu § 6 Ziffer 2 des Gesetzes.

§ 25. Inländischer Zucker und Zuckerablauf kann zur Viehfütterung unter Beobachtung der nachfolgenden Maßregeln steuerfrei verabfolgt werden:

1. Der Zucker oder Ablauf ist unter amtlicher Aufsicht zur Verwendung als Nahrungs- und Genußmittel für Menschen untauglich zu machen (zu denaturieren).
2. Die Denaturierung ist durch Vermischung mit Ölkuchen, Fleischfuttermehl, Fischfuttermehl, Fischguano, Torfmehl, Schnitzelstaub, gemahlenen Schnitzeln oder Reisfuttermehl in einer Menge von 20 vom Hundert des Reingewichts des Zuckers zu bewirken. Nötigenfalls ist der Zucker vor der Denaturierung zu vermahlen.
3. Abläufe gelten als denaturiert, wenn sie unter Zusatz von Stoffen der genannten Art oder mit trockenen Futterstoffen von schrot-, kleie- oder mehlförmiger Zerkleinerung in der Weise zu Viehfutter verarbeitet werden, daß sie die flüssige Form verlieren und ohne Benutzung undurchlässiger Gefäße versandt werden können, oder wenn ihnen Viehsalz in solcher Menge zugesetzt wird, daß ihr Quotient dadurch unter 70 sinkt.
4. Das Denaturierungsmittel ist von demjenigen, welcher die steuerfreie Verabfolgung beantragt, zu stellen; auch ist von diesem für die gehörige Vermischung mit dem Denaturierungsmittel nach Anleitung der Steuerbehörde Sorge zu tragen.
5. Die Denaturierung darf nur in einer Zuckerfabrik oder in einer öffentlichen Niederlage oder in einem Privatlager unter amtlichem Mitverschluß für inländischen Zucker stattfinden.

§ 26. Zur Herstellung von Ultramarin kann inländischer Rohzucker nach Denaturierung durch Vermischung von 40 Teilen Rohzucker mit 35 Teilen unterschwefligsaurem Natrium (Antichlor) steuerfrei abgelassen werden.

§ 27. Zur Herstellung von Kupferoxydul kann inländischer Rohzucker nach Denaturierung durch Vermischung von 95 Teilen Rohzucker mit 5 Teilen Kupfervitriol steuerfrei abgelassen werden.

§ 28. Zur Verwendung bei der Herstellung von Seifen kann inländischer Zucker nach Vermischung mit kochender Seifenmasse steuerfrei abgelassen werden; die Vermischung hat in dem Verhältnisse von mindestens 4 kg Seifenmasse zu 1 kg Zucker zu erfolgen.

§ 29. In den Fällen der §§ 26—28 findet die Bestimmung im § 25 zu 4 Anwendung.

Die oberste Landesfinanzbehörde kann weitere Aufsichtsmaßnahmen anordnen, auch in den Fällen der §§ 25—28 eine andere Art der Denaturierung zulassen. Von den getroffenen Maßnahmen ist dem Reichskanzler Kenntnis zu geben.

Anlage E.

Anleitung zur Ermittelung des Zuckergehalts von zuckerhaltigen Waren.

Nach §§ 2, 3 der Anlage D darf für zuckerhaltige Waren mit den dort gedachten Ausnahmen die Vergütung der Zuckersteuer nur gewährt werden, wenn die Waren ohne Mitverwendung von Honig, Abläufen, Rübensäften und Stärkezucker hergestellt sind. Während die Nichtverwendung dieser Stoffe im allgemeinen durch die Überwachung der Fabrik und die Einsicht der Betriebsbücher ausreichend gesichert erscheint, ist die Nichtverwendung von Stärkezucker auch durch die chemische Untersuchung von Proben der Waren auf Stärkezuckergehalt festzustellen, und zwar soll das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden, wenn für 100° Rechtsdrehung, welche sich aus der direkten Polarisation berechnet, die Linksdrehung der zu untersuchenden Lösung nach der Inversion 28° oder weniger beträgt.

Der Zuckergehalt der stärkezuckerfreien zuckerhaltigen Waren ist auf verschiedene Weise festzustellen, je nachdem sie weniger als zwei vom Hundert oder mindestens zwei vom Hundert Invertzucker enthalten. Infolgedessen ist zunächst die Untersuchung auf Invertzuckergehalt nach den Vorschriften des Abschnitts II 1 der Anlage A mit der Abweichung vorzunehmen, daß die mit der Fehlingschen Lösung zu kochende Zuckerlösung nicht 10 g der Probe, sondern 10° Polarisation zu entsprechen hat.

Von zuckerhaltigen Waren, welche weniger als zwei vom Hundert Invertzucker enthalten, wird der Zuckergehalt nach dem Clergetschen Verfahren festgestellt, wobei die Inversion genau nach den bezüglichen Vorschriften unter 1 der Anlage B zu bewirken, die Polarisation nach den Vorschriften in der Anlage C auszuführen ist.

Zur Berechnung des Zuckergehalts Z dient die Formel

$$Z = \frac{100\,(P - J)}{C - \frac{1}{2}t}.$$

P ist die Polarisation vor der Inversion, bezogen auf eine Lösung des in dem ganzen Normalgewicht der zu untersuchenden Ware enthaltenen Zuckers zu 100 ccm und bestimmt im 200 mm-Rohr.

J bedeutet die Polarisation der vorstehenden Lösung nach der Inversion im 200 mm-Rohr.

Benutzt man zur Inversion die nämliche Lösung, welche zur ersten Polarisation gedient hat, was zweckmäßig ist, so genügt es, wenn man hierzu 50 ccm der Lösung verwendet.

C ist ein Wert, der von der Menge des in der zu invertierenden Lösung wirklich vorhandenen Zuckers abhängt. Diese Menge erhält man mit hinreichender Annäherung durch Vervielfältigung der abgelesenen Polarisation vor der Inversion mit der Zahl Kubikzentimeter des zur Inversion benutzten Teiles der ursprünglichen Lösung und mit dem ganzen Normalgewicht in Gramm und durch Teilung mit 10000. Die so ermittelte Menge, abgerundet auf ganze Gramm, ergibt den Betrag von C aus der nachfolgenden Tabelle:

Für g Zucker in 100 ccm	ist C einzusetzen mit	Für g Zucker in 100 ccm	ist C einzusetzen mit
1	141,85	8	142,32
2	141,91	9	142,39
3	141,98	10	142,46
4	142,05	11	142,52
5	142,12	12	142,59
6	142,18	13	142,66
7	142,25		

t ist die Temperatur während der Polarisation nach der Inversion im Polarisationsapparat in Graden Celsius.

Beispiel: Es sei der in dem halben Normalgewichte der Ware, 13 g, enthaltene Zucker zu 200 ccm gelöst; 100 ccm der Lösung entsprechen also dem $\frac{1}{4}$ Normalgewichte. Die abgelesene Polarisation vor der Inversion betrage bei Benutzung des 100 mm-Rohres $+7^0$. Sie ist demnach mit 4 und, weil das 100 mm-Rohr verwendet wurde, nochmals mit 2 zu vervielfältigen. Es ergibt sich $P = +56^0$.

Von der Lösung seien 50 ccm zur Inversion benutzt. Die Polarisation nach der Inversion betrage bei Benutzung des 200 mm-Rohres $-2{,}35^0$ und somit für die 100 ccm der obigen ursprünglichen Lösung $-4{,}7^0$; da die Lösung dem $\frac{1}{4}$ Normalgewicht entspricht, so ist $J = -18{,}8^0$. Ferner ist die Menge des Zuckers, der in den zur Inversion verwendeten 50 ccm enthalten ist, $= \frac{26 \,.\, 14 \,.\, 50}{10000} = 1{,}82$. Damit findet sich aus der Tabelle für C der Wert 141,91 und es wird nunmehr die Formel zur Berechnung des Zuckergehalts, falls die Temperatur während der Polarisation nach der Inversion 19^0 betrug, $Z = \frac{100\,(56 + 18{,}8)}{141{,}91 - 9{,}5} = 56{,}49$ oder abgerundet 56,5 Prozent.

Der Zuckergehalt derjenigen Waren, welche 2 vom Hundert oder mehr Invertzucker enthalten. ist nach dem unter 1 der Anlage B angegebenen Verfahren zu ermitteln. Zur Berechnung des Zuckergehalts dient die nachstehende Tabelle.

(Siehe Tabelle 4 S. 642.)

Hierauf wird der Prozentgehalt an Zucker berechnet und demnächst der Gesamtgehalt als Rohrzucker in Prozenten der Probe ausgedrückt. Geringere Bruchteile als volle Zehntel-Prozente bleiben unberücksichtigt.

Bei der Herstellung der Lösungen ist es in der Regel nicht zulässig, die festen Proben (Schokolade usw.) mit Wasser in einem Kölbchen bis zur Marke aufzufüllen, weil auch die unlöslichen Bestandteile einen gewissen Raum einnehmen und der hierdurch verursachte Fehler oft zu erheblich sein würde. Es ist daher in der Regel die Lösung erst nach der

Filtrierung und dem Auswaschen des Rückstandes, sowie nach Zusatz der Klärungsmittel zu einer bestimmten Raummenge aufzufüllen oder durch die doppelte Polarisation einer auf 100 ccm und auf 200 ccm verdünnten Lösung die Raummenge der unlöslichen Anteile in Anrechnung zu bringen.

Tabelle 4

zur Berechnung des Rohrzuckergehalts aus der gefundenen Kupfermenge bei 2 Minuten Kochdauer.

Cu	Rohr-zucker	Cu	Rohr-zucker	Cu	Rohr-zucker	Cu	Rohr-zucker	Cu	Rohr-zucker	Cu	Rohr-zucker	Cu	Rohr-zucker
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
32	16,2	73	35,4	114	55,6	155	76,5	196	97,8	237	119,7	278	142,0
33	16,6	74	35,9	115	56,2	156	77,0	197	98,2	238	120,3	279	142,6
34	17,1	75	36,4	116	56,6	157	77,5	198	98,8	239	120,8	280	143,2
35	17,6	76	36,9	117	57,1	158	78,0	199	99,4	240	121,4	281	143,7
36	18,0	77	37,3	118	57,7	159	78,6	200	99,8	241	121,9	282	144,3
37	18,4	78	37,8	119	58,1	160	79,0	201	100,4	242	122,5	283	144,9
38	18,9	79	38,3	120	58,6	161	79,6	202	101,0	243	123,0	284	145,4
39	19,4	80	38,8	121	59,2	162	80,1	203	101,5	244	123,5	285	146,0
40	19,9	81	39,2	122	59,7	163	80,6	204	102,0	245	124,1	286	146,6
41	20,3	82	39,7	123	60,1	164	81,1	205	102,5	246	124,6	287	147,2
42	20,8	83	40,2	124	60.7	165	81,6	206	103,1	247	125,2	288	147,7
43	21,3	84	40,7	125	61,2	166	82,2	207	103,6	248	125,7	289	148,3
44	21,8	85	41,2	126	61,7	167	82,7	208	104,1	249	126,3	290	148,9
45	22,2	86	41,7	127	62,2	168	83,2	209	104,7	250	126,8	291	149,3
46	22,7	87	42,2	128	62,7	169	83,7	210	105,3	251	127,4	292	149,9
47	23,2	88	42,7	129	63,2	170	84,2	211	105,7	252	127,9	293	150,5
48	23,7	89	43,1	130	63,8	171	84,7	212	106,3	253	128,4	294	151,0
49	24,1	90	43,6	131	64,2	172	85,2	213	106,9	254	129,0	295	151,6
50	24,6	91	44,1	132	64,7	173	85,8	214	107,4	255	129,5	296	152,2
51	25,1	92	44,6	133	65,3	174	86,3	215	107,9	256	130,1	297	152,8
52	25,6	93	45,0	134	65,7	175	86,8	216	108,5	257	130,6	298	153,3
53	26,0	94	45,5	135	66,2	176	87,3	217	109,0	258	131,2	299	153,9
54	26,5	95	46,0	136	66,8	177	87,8	218	109,5	259	131,7	300	154,5
55	27,0	96	46,5	137	67,3	178	88,4	219	110,0	260	132,2	301	155,0
56	27,4	97	47,0	138	67,7	179	88,8	220	110,6	261	132,8	302	155,6
57	27,8	98	47,5	139	68,3	180	89,4	221	111,2	262	133,4	303	156,2
58	28,3	99	48,0	140	68,8	181	89,9	222	111,6	263	133,9	304	156,7
59	28,8	100	48,6	141	69,3	182	90,4	223	112,2	264	134,4	305	157,3
60	29,3	101	49,0	142	69,8	183	90,9	224	112,8	265	135,0	306	157,9
61	29,7	102	49,5	143	70,3	184	91,4	225	113,2	266	135,6	307	158,5
62	30,2	103	50,1	144	70,8	185	92,0	226	113,8	267	136,0	308	158,9
63	30,7	104	50,5	145	71,4	186	92,4	227	114,4	268	136,6	309	159,5
64	31,2	105	51,0	146	71,8	187	92,9	228	114,9	269	137,2	310	160,1
65	31,6	106	51,6	147	72,3	188	93,5	229	115,4	270	137,7	311	160,6
66	32,1	107	52,1	148	72,9	189	94,1	230	116,0	271	138,2	312	161,2
67	32,6	108	52,5	149	73,3	190	94,5	231	116,5	272	138,8	313	161,8
68	33,1	109	53,1	150	73,9	191	95,1	232	117,0	273	139,4	314	162,4
69	33,5	110	53,7	151	74,4	192	95,6	233	117,6	274	139,8		
70	34,0	111	54,1	152	75,0	193	96,1	234	118,1	275	140,4		
71	34,5	112	54,6	153	75,4	194	96,6	235	118,7	276	141,0		
72	35,0	113	55,1	154	76,0	195	97,2	236	119,2	277	141,6		

Für die Klärung können bestimmte Vorschriften nicht gegeben werden. Gute Dienste leistet Tonerdebrei oder Bleiessig mit darauffolgendem Zusatz einer gleichgroßen Menge kalt gesättigter Alaunlösung. Für die Inversionspolarisation erfolgt die Klärung zweckmäßig durch mit Salzsäure ausgewaschene Knochenkohle, deren Aufnahmevermögen für Zucker bekannt ist.

Im einzelnen ist noch folgendes hervorzuheben:

A. Schokolade und andere kakaohaltige Waren.

Man feuchtet das halbe Normalgewicht der auf einem Reibeisen zerkleinerten Probe je in einem 100 und 200 ccm-Kölbchen mit etwas Alkohol an und übergießt das Gemisch mit 75 ccm kaltem Wasser. Das Ganze bleibt unter öfterem Umschwenken ungefähr $^3/_4$ Stunden bei Zimmerwärme stehen. Alsdann füllt man genau zur Marke auf, schüttelt nochmals durch und filtriert. Die klaren Filtrate werden darauf im 200 mm-Rohre polarisiert. Bedeutet x die Raummenge der unlöslichen Anteile, a die Polarisation der Lösung im 100 ccm-Kölbchen, b diejenige im 200 ccm-Kölbchen, so ist

$$x = 100 \frac{a - 2b}{a - b}$$

und die tatsächliche Polarisation des halben Normalgewichts Schokolade für 100 ccm Lösung:

$$P = \frac{(100 - x) a}{100}.$$

B. Zuckerwerk.

a) Karamellen (Bonbons, Boltjes) mit Ausnahme der nicht vergütungsfähigen Gummibonbons.

Bei Karamellen, welche vom Anmelder als stärkezuckerhaltig bezeichnet worden sind, ist durch die Untersuchung festzustellen, daß sie mindestens 80° Rechtsdrehung und mindestens 50 vom Hundert Zucker nach der vorstehend angegebenen Clergetschen Formel zeigen. Anderenfalls sind sie als nicht vergütungsfähig zu bezeichnen.

Karamellen, welche als stärkezuckerfrei angemeldet sind, müssen zunächst auf Stärkezuckergehalt geprüft werden. Ist kein Stärkezucker vorhanden, so erfolgt die Untersuchung ähnlich wie bei den Raffinadezeltchen.

b) Dragees (überzuckerte Samen und Kerne, auch unter Zusatz von Mehl).

Dragees werden ähnlich wie Schokolade ausgezogen.

c) Raffinadezeltchen (Zucker in Zeltchenform, auch mit Zusatz von ätherischen Ölen oder Farbstoffen).

Man löst das Normalgewicht der Probe im Meßkolben von 100 ccm Raumgehalt, füllt zur Marke auf und nimmt die Filtrierung erst nachträglich vor.

d) Schaumwaren (Gemenge von Zucker mit einem Bindemittel, wie Eiweiß, auch nebst einer Geschmacks- oder Heilmittelzutat).

Die durch Zerreiben zerkleinerte Probe wird wiederholt in der Wärme mit 70-prozentigem Branntwein ausgezogen. Die Auszüge werden filtriert; der Rückstand ist auf dem Filter mit 70-prozentigem Branntwein auszuwaschen. Die vereinigten Filtrate sind durch Eindampfen auf dem Wasserbade völlig von Alkohol zu befreien; der Rückstand wird mit Wasser in ein Kölbchen von 100 ccm Raumgehalt gespült. Nach Zusatz von Bleiessig und der doppelten Menge kalt gesättigter Alaunlösung wird bis zur Marke aufgefüllt und filtriert.

e) Dessertbonbons (Fondants usw. aus Zucker und Einlagen von Schachtelmus, Früchten usw.).

Die Probe wird in einem Meßkolben von 100 ccm Raumgehalt mit Wasser übergossen. Bleibt wenig Rückstand, so kann ohne weiteres zur Marke aufgefüllt werden, anderenfalls muß die Polarisation wie unter A bestimmt werden.

f) Marzipanmasse und Marzipanwaren (Zucker mit zerquetschten Mandeln).

Die Masse wird zweckmäßig mit kaltem Wasser in einer Porzellanschale zerrieben. Das Gemisch wird durch feine Gaze oder durch einen Wattebausch filtriert und der Rück-

stand mit Wasser nachgewaschen. Das milchig getrübte Filtrat wird geklärt und entsprechend aufgefüllt. Marzipan ist in der Regel frei von Invertzucker.

g) Kakes und ähnliche Backwaren.

Man übergießt das halbe Normalgewicht der fein zerriebenen Probe in einem Kolben von ungefähr 50 ccm Raumgehalt mit etwa 30 ccm kaltem Wasser und läßt das Ganze unter öfterem Umschwenken 1 Stunde stehen. Nach dieser Zeit filtriert man die überstehende Flüssigkeit mit Hilfe einer sehr schwach wirkenden Saugpumpe, zieht den Rückstand im Kolben noch mehrmals kürzere Zeit mit kaltem Wasser aus, bringt schließlich die unlöslichen Bestandteile mit auf das Filter und wäscht mehrmals mit kaltem Wasser nach. Die vereinigten klaren Auszüge werden auf 100 ccm aufgefüllt. Der Zuckergehalt der Lösung wird in allen Fällen nach dem für die Untersuchung solcher zuckerhaltigen Waren angegebenen Verfahren ermittelt, welche 2 vom Hundert Invertzucker und darüber enthalten.

h) Verzuckerte Süd- und einheimische Früchte glasiert oder kandiert; in Zuckerauflösungen eingemachte Früchte (Schachtelmus, Pasten, Kompott, Gallerte).

Sind die Waren stärkezuckerfrei, so ist die Bestimmung des Zuckers nach dem unter 1 in Anlage B gegebenen Verfahren auszuführen. Sind sie unter Verwendung von Stärkezucker eingemacht, so ist das weiter unten beschriebene Verfahren anzuwenden. Die Vorbereitung der Proben zur Untersuchung hat in folgender Weise zu geschehen:

Die für die Untersuchung entnommenen Früchte werden gewogen und in einen großen Trichter, in welchem sich ein Porzellansieb befindet, geschüttet. Man läßt die Zuckerlösung möglichst gut abtropfen und nimmt darauf, falls bei Steinobst die Steine vor dem Einmachen nicht entfernt worden waren, deren Entfernung vor. Die Steine werden möglichst vom Fruchtfleisch befreit, gewogen und ihr Gewicht von dem Gesamtgewicht abgezogen. Die etwa an den Händen haften gebliebenen Teile des Fruchtfleisches und der Zuckerlösung werden am zweckmäßigsten mit einem Messer entfernt und mit den Früchten in eine gut verzinnte Fleischhackmaschine oder eine andere geeignete Vorrichtung gebracht. Um einen gleichmäßigen Brei zu erzielen, läßt man die Masse mehrere Male durch die Maschine gehen, fügt alsdann die Zuckerlösung hinzu und schickt das Ganze noch 4—5-mal durch die Maschine. Beim Arbeiten nach diesem Verfahren kann nicht vermieden werden, daß kleine Mengen des Breies an den inneren Wandungen der Gefäße haften bleiben; doch sind diese im Vergleiche zum Gesamtgewichte so gering, daß sie, ohne das Ergebnis der Untersuchung wesentlich zu beeinträchtigen, vernachlässigt werden können. Will man jedoch auf diese Menge nicht verzichten, so spült man die betreffenden Gefäße mit etwa 100 ccm lauwarmem Wasser aus, fängt die Flüssigkeit für sich auf, füllt sie zu 100 ccm auf und bestimmt darin den Rohrzuckergehalt auf dieselbe Weise wie in der Hauptmenge. Die in diesen Resten ermittelte Rohrzuckermenge ist in entsprechender Weise zu berücksichtigen.

200 g des durch die Zerkleinerung erhaltenen Breies werden auf einer empfindlichen Tarierwage abgewogen und mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt. Man läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und filtriert nach dem letzten Absetzen 200 ccm durch ein großes Faltenfilter.

Handelt es sich um glasierte oder kandierte Früchte, so werden diese unter sinngemäßer Abänderung des Verfahrens in gleicher Weise für die Untersuchung vorbereitet.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden bei stärkezuckerfreien Früchten 50 ccm des nach obiger Anleitung erhaltenen Filtrates nach dem unter 1 der Anlage B vorgeschriebenen Verfahren invertiert und nach der Abstumpfung der Säuren mit einer Natriumkarbonatlösung, welche 10 g trockenes Natriumkarbonat im Liter enthält, mit Wasser zu 1 l aufgefüllt. 25 ccm dieser verdünnten Lösung dienen nach Zusatz von 25 ccm Wasser und 50 ccm Fehlingscher Lösung zur Zuckerbestimmung gemäß dem oben genannten Verfahren.

Bei stärkezuckerhaltigen Früchten werden

a) zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers (Invertzucker + Stärkezucker) 100 ccm des Filtrats auf 500 ccm verdünnt; für gewöhnlich reicht dieser Grad der Verdünnung für die Ausführung der Bestimmung des reduzierenden Zuckers aus. Will man sich darüber Sicherheit verschaffen, so kocht man als Vorprobe 2 ccm Fehlingsche Lösung 2 Minuten lang mit 1 ccm des verdünnten Filtrats; wird dabei nicht alles Kupfer reduziert, so ist die Verdünnung hinreichend. Im anderen Falle müssen 25 ccm des verdünnten oder 5 ccm des ursprünglichen Filtrats auf 50 ccm aufgefüllt werden. Mit dieser Verdünnung wird alsdann in allen Fällen die Ausführung der Bestimmung des reduzierenden Zuckers möglich sein; dazu verwendet man 25 ccm der verdünnten Lösung, setzt 25 ccm Wasser und 50 ccm Fehlingsche Lösung zu und verfährt weiter nach 1 in Anlage B.

b) Die Bestimmung des Gesamtzuckers erfolgt in der gleichen Weise wie die Zuckerbestimmung in den stärkezuckerfreien Früchten.

Der Gehalt der stärkezuckerhaltigen Früchte an Rohrzucker ergibt sich aus dem Unterschiede der auf 100 g Brei berechneten Mengen Rohrzucker vor und nach der Inversion.

Ist die bei der Zerkleinerung der Früchte an den inneren Gefäßwandungen haften gebliebene Menge des Breies besonders gesammelt und der Zuckergehalt darin ermittelt worden, so ist dieses Ergebnis bei der Berechnung entsprechend zu berücksichtigen.

Behufs Untersuchung von Schachtelmus, Pasten, Kompott, Gallerte u. dergl. werden 200 g der Ware in einer Porzellan-Reibschale mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei zerrieben und mit Wasser zu 1 l aufgefüllt. Die Untersuchung erfolgt weiter nach dem für stärkezuckerfreie gezuckerte Früchte angegebenen Verfahren.

C. Zuckerhaltige alkoholhaltige Flüssigkeiten.

Bei der Polarisation braucht der Alkohol nicht entfernt zu werden; vor der Inversion muß dies jedoch geschehen.

D. Flüssiger Raffinadezucker.

Der flüssige Raffinadezucker enthält in der Regel Invertzucker. Die Untersuchung kann sich darauf beschränken, festzustellen, daß mindestens ein Zuckergehalt von insgesamt 75 vom Hundert vorhanden ist.

E. Invertzuckersirup.

Die Feststellung des Zuckergehalts erfolgt nach dem unter 1 in Anlage B angegebenen Verahren.

F. Eingedickte Milch.

100 g der Milchprobe werden abgewogen, mit Wasser zu einer leicht flüssigen Masse verrührt und in einen Meßkolben von 500 ccm Raumgehalt gespült. Die Flüssigkeit wird darauf mit etwa 20 ccm Bleiessig versetzt, mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert.

Vom Filtrat werden 75 ccm in einen Kolben von 100 ccm Raumgehalt gebracht und, wenn erforderlich, mit etwas Tonerdebrei versetzt. Darauf wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt, filtriert und nach Anlage C polarisiert.

Ferner werden 75 ccm desselben Filtrats mit 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 versetzt, nach Vorschrift der Anlage B invertiert, zu 100 ccm aufgefüllt und filtriert, worauf wiederum die Polarisation für 20° bestimmt wird. Hiernach berechnet sich der Gehalt Z der eingedickten Milch an Rohrzucker aus der Gleichung

$$Z = 1{,}25\ (1{,}016 \cdot P - J),$$

worin P die vor der Inversion, J die nach der Inversion gefundene Polarisation bedeutet.

Beispiel: Die Polarisation P sei + 28,10, die Polarisation J werde zu — 0,30 ermittelt. Setzt man diese beiden Zahlenwerte für P und J in die eben angegebene Formel, so erhält man:

$$Z = 1{,}25\ (1{,}016 \,.\, 28{,}10 + 0{,}30) = 36{,}06.$$

Demnach ist der Gehalt der eingedickten Milch an Rohrzucker zu 36,1 vom Hundert anzunehmen.

Schlußbestimmung.

Über jede Untersuchung ist der Amtsstelle, welche die Probe eingesendet hat, eine Befundsbescheinigung zu übermitteln, welche außer der genauen Bezeichnung der Probe Angaben über die Art und das Ergebnis der Ermittelungen und den daraus berechneten, in Hundertteilen anzugebenden Zuckergehalt, sowie einen Vermerk über die Art der verwendeten Meßgeräte zu enthalten hat.

Rohstoffe
und Erzeugnisse der Stärkefabrikation.

I. Wasser.

Für die Stärkefabrikation ist ein gutes Betriebswasser um so mehr von Belang, als für diese natürliches Wasser verwendet wird, während das Wasser für andere landwirtschaftliche Nebengewerbe erhitzt bezw. gekocht wird, wodurch manche schädliche Bestandteile entweder zerstört (Kleinwesen) oder ausgeschieden werden. Das Wasser für die Stärkefabrikation muß nach O. Saare[1]) folgende Eigenschaften haben:

1. Es muß frei sein von darin schwebenden Stoffen, wie organischen Ausscheidungen und Pflanzenresten (Schlammflocken), Eisenhydroxyd und Algen oder höheren Pilzen. Alle diese Stoffe oder Organismen können mit der Stärke durch die Siebe gehen, auch in den Schleudern zum Teil in der Stärke verbleiben, und treten dann in trocknem Zustande in der fertigen Stärke als sogenannte Stippen auf, welche je nach der Menge, in der sie vorhanden sind, die Beschaffenheit der Stärke herabdrücken können.

Eisenverbindungen können die Stärke auch gelblich färben.

2. Es muß frei sein von Gärungserregern, hefenartigen oder Spaltpilzen. Erstere verhindern das Absetzen der Stärke und tragen zum Entstehen der sogenannten fließenden Stärke bei. Die anderen Kleinwesen bilden in der Stärke organische Säuren (Milchsäure, Buttersäure), welche durch das sorgfältigste Waschen nicht ganz wieder zu entfernen sind, und welche in bester Ware nicht vorhanden sein dürfen, oder sie geben außerdem der Stärke noch einen schlechten Geruch nach Buttersäure oder einen dumpfen, fauligen Geruch. Je tiefer in die warme Jahreszeit hinein die Fabrikation dauert, um so gefährlicher ist das Vorhandensein der Mikroorganismen.

3. Das Wasser darf kein Ammoniak und keine salpetrige Säure enthalten, da die Anwesenheit dieser Stoffe, ebenso wie eine zu erhebliche Menge von leicht zersetzlicher organischer Substanz (die im Liter mehr als 10 mg übermangansaures Kalium zur Oxydation verbraucht) auf Gegenwart faulender organischer Massen und Fäulnis erregender Bakterien schließen läßt.

Über die Untersuchung des Wassers vergl. weiter unten.

II. Stärkemehlhaltige Rohstoffe.

1. Kartoffeln. Über die chemische Untersuchung der Kartoffeln vergl. S. 266, über die chemische Bestimmung der Stärke S. 238.

Für technische Zwecke wird der Stärkemehlgehalt durchweg nur nach dem spezifischen Gewicht der Kartoffeln bestimmt, weil der Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz und Stärke im allgemeinen mit dem spezifischen Gewicht derselben steigt und fällt; dieses gilt wenigstens für die Trockensubstanz, während dieser nicht immer in demselben Verhältnis eine bestimmte Menge Stärke entspricht.

---

[1]) O. Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1897. Diesem Werke sind die nachstehenden Untersuchungsverfahren vorwiegend entnommen.

Denn wie bei Zuckerrüben das Verhältnis von Zucker zu „Nichtzucker“, so ist bei Kartoffeln je nach Boden, Kultur, Pflanzweite und Düngung das Verhältnis von Stärke zu „Nichtstärke“ ein verschiedenes, so daß bei einem und demselben spezifischen Gewicht der Gehalt an Stärkemehl verschieden sein kann.

Für gewöhnlich wird aber das spezifische Gewicht für die Praxis hinreichend genaue Anhaltspunkte liefern können.

Unter den Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes seien hier erwähnt:

a) Das Stohmannsche Verfahren. Dieses ist in den Laboratorien vielfach üblich und beruht darauf, daß man das Volumen einer bestimmten Gewichtsmenge Kartoffeln ermittelt, woraus sich nach der Formel $s = \frac{g}{v}$ das spezifische Gewicht ergibt (g = absolutes Gewicht der Kartoffeln, v = verdrängtes Volumen Wasser, s = spezifisches Gewicht).



Fig. 269. Stohmanns Apparat für Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Kartoffeln.

Der Stohmannsche Apparat besteht aus einem auf Stellschrauben ruhenden, 3—5 l fassenden Glaszylinder, auf welchem eine mit einer Metallspitze versehene Platte ruht.

Man läßt in den Zylinder zuerst mittels größerer Gefäße, zuletzt durch langsames Zutropfen aus einer Bürette so viel Wasser fließen, daß sich die Metallspitze und deren Spiegelbild genau berühren; dieser Punkt ist bei einiger Übung sehr scharf zu treffen, wenn dafür Sorge getragen wird, daß am Schlusse des Wasserzufließens kein Schwanken des Wasserspiegels statthat.

Alsdann wägt man eine bestimmte Menge (vorher sorgfältig gereinigter und abgetrockneter) Kartoffeln ab und gibt diese in den Zylinder, indem man vor dem Einfüllen mittels des Hebers annähernd so viel ccm Wasser ausfließen läßt, als das Gewicht der angewendeten Kartoffeln in g beträgt, also wenn etwa 985 g oder 1040 g Kartoffeln abgewogen sein sollten, 1 l Wasser, oder wenn das Gewicht der Kartoffeln 1555 g oder 1463 g beträgt, 1,5 l Wasser.

Darauf bringt man die Kartoffeln vorsichtig, ohne daß Wasser verspritzt, in den Zylinder, wodurch das noch rückständige Wasser bis nahe an die Metallspitze steigt; den noch fehlenden Rest läßt man aus der graduierten Bürette zufließen, bis sich die Spitze und ihr Spiegelbild wieder genau berühren. Indem man letztere Menge von der abgelassenen Menge Wasser abzieht, erfährt man die Menge des von den Kartoffeln verdrängten Wassers.

Angenommen, es sind abgewogen 1040 g Kartoffeln, aus dem Zylinder beim Einfüllen abgelassen 1000 ccm (= 1 l), aus der Bürette wieder zugeflossen 71 ccm, so beträgt die Menge des verdrängten Wassers 1000 — 71 = 929 ccm, also das spezifische Gewicht der Kartoffeln:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{1040}{929} = 1{,}119,$$

welcher Zahl nach der Tabelle XVI (am Schluß) 28,0 % Trockensubstanz und 22,2 % Stärkemehl in den Kartoffeln entsprechen.

Anm. Man kann auch die ohne Kartoffeln in den Zylinder bis zur Metallspitze gehende Wassermenge ein für allemal ermitteln und dann jedesmal diejenige Menge Wasser, welche nach Einfüllen der Kartoffeln bis zur Spitze erforderlich ist, feststellen. Angenommen, die erstere Menge Wasser betrage 4025 ccm, die letztere nach dem Einfüllen von 1517 g Kartoffeln 2668 ccm, so haben die 1517 g Kartoffeln 4025 — 2668 = 1357 ccm Wasser verdrängt, also spezifisches Gewicht derselben $= \frac{1517}{1357} = 1{,}118$, entsprechend 27,8 % Trockensubstanz und 22,0 % Stärke.

Es ist bei Anwendung dieses Verfahrens darauf zu achten, daß die gereinigten Kartoffeln dieselbe Temperatur wie das Wasser besitzen und daß keine Luftblasen an denselben beim Untertauchen unter Wasser haften bleiben; letztere können event. durch Hin- und Herbewegen des Hebers entfernt werden.

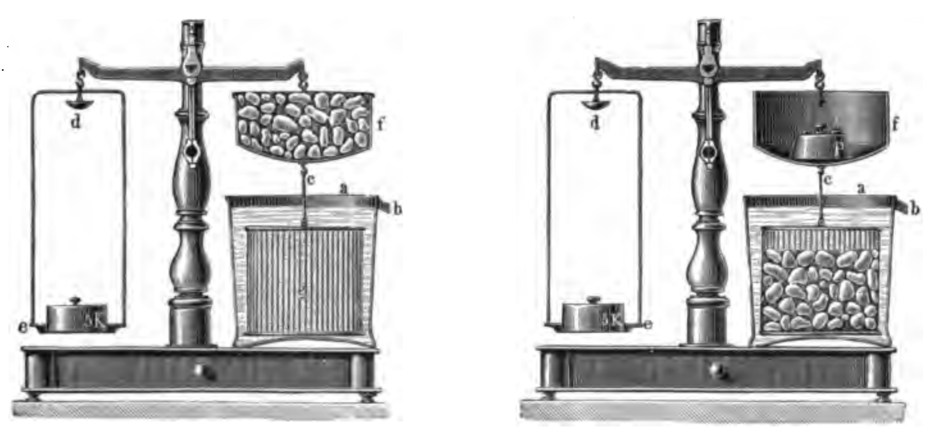


Fig. 270. Fescas Wage zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Kartoffeln.

b) Das Verfahren von Fesca (Hurtzig, Reimann u. a.). Dieses beruht auf dem Archimedischen Grundsatz, daß ein jeder Körper beim Wägen unter Wasser so viel von seinem Gewicht verliert, als das Volumen der von ihm verdrängten Flüssigkeit beträgt. Man erfährt also aus dem Gewichtsverlust einer bestimmten Gewichtsmenge eines Körpers unter Wasser in Gramm sein Volumen direkt in Kubikzentimeter.

Angenommen, 1037 g Kartoffeln sollen unter Wasser nur 115 g wiegen, so haben sie an Gewicht verloren 1037 — 115 = 922 g = 922 ccm, welches ihr Volumen ist, also:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{1037}{922} = 1{,}124,$$

welchem spezifischen Gewicht 29,1 % Trockensubstanz und 23,3 % Stärke entsprechen.

Bei der ältesten Kartoffelwage dieser Art von Fesca bringt man auf die Wageschale e ein 5 kg- oder 10 kg-Gewicht und stellt durch die Kartoffeln in der über Wasser befindlichen Wageschale f das Gleichgewicht her; man bringt alsdann

die Kartoffeln in den unter Wasser befindlichen Korb g, der auch während des Wägens der Kartoffeln unter Wasser bleiben muß. Da die Kartoffeln jetzt weniger wiegen als das ursprüngliche Gewicht auf e, so legt man auf f so viel Gegengewichte, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Letztere Gewichte geben den Gewichtsverlust der Kartoffeln unter Wasser an oder, da Grammgewichte = Kubikzentimetern sind, ihr Volumen; indem man die Gewichte in f von denen auf e abzieht, erfährt man das Gewicht der Kartoffeln unter Wasser und berechnet aus diesen Zahlen wie oben das spezifische Gewicht.

Die Wägungen müssen in destilliertem oder doch Regenwasser von 17,5° ausgeführt werden; auch muß der Korb bei dem Wägen der Kartoffeln über Wasser und bei dem Wägen unter Wasser gleichtief in Wasser eintauchen. Dieses wird am einfachsten dadurch erreicht, daß man das Gefäß a stets mit Wasser gefüllt hält; das beim Einbringen der Kartoffeln in den untersten Korb überschüssig vorhandene Wasser läßt man entweder bei b oder auch durch einen am Boden befindlichen Hahn ausfließen. Die genaue Einstellung des ursprünglichen Gewichtes von 5 oder 10 kg kann durch Schnitte von Kartoffeln geschehen, dagegen dürfen naßfaule, erfrorene, kranke oder verdorbene, oder unreife, verschrumpfte oder stark gekeimte Kartoffeln nicht verwendet werden; die Tabellen gelten nur für gesunde Kartoffeln.

Die vielfach verwendeten Kartoffelwagen von Hurtzig, Reimann u. a. beruhen auf demselben Grundsatz.

Den Faser- bezw. Trebergehalt der Kartoffeln kann man nach O. Saare in der Weise bestimmen, daß man 3 g der lufttrocknen Substanz nach S. 239 aufschließt, die Stärke verzuckert, den Rückstand auf einem getrockneten und gewogenen Filter sammelt, bei 105° wägt und verascht. Wenn man in dem auf gleiche Weise erhaltenen Rückstand einer 2. Probe den Gehalt an Stickstoff bestimmt und den Gehalt an Protein ($N \times 6{,}25$) wie an Asche von dem Gesamt-Rückstand abzieht, erhält man den Gehalt an Fasern bezw. Trebern.

2. Getreidearten. Als Getreidearten zur Herstellung von Stärkemehl kommen in Deutschland vorwiegend Weizen, Reis und Mais in Betracht, vereinzelt auch Roggen und Gerste. Als sonstige Rohstoffe werden auch wohl Roßkastanien angewendet, die aber behufs Entfernung der anhaftenden Gerbsäure erst mit Soda behandelt werden müssen. Über die allgemeine chemische Untersuchung der Getreidearten vergl. S. 208—251 und die chemische Bestimmung der Stärke S. 239 u. ff. L. Gianturco[1]) hat vorgeschlagen, die Stärke in Wasser zu verteilen, die Flüssigkeit mit einer Alaunlösung von bestimmtem Gehalt und dann mit überschüssigem Ammoniak zu versetzen. Das gefällte Aluminiumhydroxyd reißt die in der Schwebe befindliche Stärke mit nieder; der gesamte Niederschlag wird filtriert, getrocknet, gewogen, geglüht und wieder gewogen. Durch Abzug der der zugesetzten Alaunlösung entsprechenden Menge Aluminiumoxyd erhält man die Menge Stärke + Asche derselben und nach dem Veraschen auch die der Stärke anhaftende Asche.

O. Saare[2]) hat für die Untersuchung des zur Stärkefabrikation zu verwendenden Weizens die Bestimmung des Klebers und der Treber mit der der Stärke zu verbinden versucht. Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: 50 g Weizen werden bis zur Quellreife eingequellt, bei täglicher Erneuerung des Wassers (im Sommer 2, im Winter 3 Tage) stehen gelassen und in einer Reibschale gut zerquetscht. Der Brei wird durch ein Seidengazesieb (No. 15) ausgewaschen und die Stärkemilch in einem Zylinder gesammelt. Nachdem sich die Stärke abgesetzt hat, wird das Wasser ab-

[1]) Chem.-Ztg. 1900, 24, Repertorium 208.
[2]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1901, 24, 59.

gehebert, die Stärke auf einem Filter gesammelt und, sowie es geht, vom Filter abgelöst, bei 50° getrocknet, lufttrocken gewogen und dann gepulvert. In diesem Pulver wird die Menge der wasserfreien Stärke bestimmt, wonach die Gesamtmenge der erhaltenen wasserfreien Stärke berechnet werden kann, ebenso auch die zu erwartende Handelsware mit 15 % Wasser. Durch Auskneten unter Wasser wird das auf dem Sieb zurückgebliebene Gemisch von Trebern und Kleber möglichst getrennt; dann wird der Kleber in 100—200 ccm etwa 3 %-iger Essigsäure langsam gelöst, durch das Sieb filtriert, um die Reste Kleber aufzulösen, nachgewaschen, die Lösung im Wasserbade eingetrocknet und lufttrocken gewogen. Die Treber und der Siebrückstand werden vereinigt und bei 105° getrocknet.

III. Chemische Hilfsstoffe.

Zur Gewinnung der Stärke aus Reis werden verwendet: Soda oder Natronlauge, zu der von Mais: Natronlauge und schweflige Säure und weiter behufs Abstumpfung der Laugen auch Salzsäure. Über die Untersuchung derselben auf Gehalt und Reinheit derselben vergl. die Lehrbücher der analytischen Chemie, besonders das bekannte Werk von G. Lunge, „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden", Berlin, bei Julius Springer; 5. Aufl. im Erscheinen begriffen.

IV. Stärke.

1. Stärkemilch. O. Saare empfiehlt mehr, als dieses bis jetzt zu geschehen pflege, den Gehalt der zu verarbeitenden Stärkemilch zu beachten, und zwar mittels einer Beaumé-Spindel oder eines Saccharometers. Die zu untersuchende Stärkemilch von der vorgeschriebenen Temperatur wird, wie sonst Flüssigkeiten, in einen Glaszylinder gefüllt und hierin schnell die Spindel eingeführt, jedoch so, daß dieselbe nicht wesentlich unter den Punkt, bei dem sie schwimmt, beim Loslassen hinabsinkt. Man liest in der Mitte des an dem Stengel der Spindel hochgegangenen Flüssigkeitskegels ab. Je 1° Bé. entspricht annähernd 2 g wasserfreier Stärke in 100 ccm oder 20 g in 1 l (vergl. Tabelle XIV am Schluß).

2. Feuchte Stärke. Mitunter wird die Stärke nicht getrocknet, sondern im feuchten Zustande in den Handel gebracht. Für diese kommt vorwiegend die Bestimmung des Wassers, der wasserlöslichen Stoffe und Verunreinigungen in Betracht.

a) Wasser. Die feuchte Stärke muß, um eine Verkleisterung zu vermeiden, zuerst bei niedrigen Temperaturen vorgetrocknet werden. Zu dem Zweck werden 100—200 g in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bei etwa 30° 12 Stunden lang schwach erwärmt, der lufttrockne Rückstand gewogen und ein Teil desselben weiter bei 120° völlig ausgetrocknet. Über die Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes vergl. S. 255.

b) Wasserlösliche Bestandteile (Fruchtwasserreste). 50 g der nach a vorgetrockneten Stärke werden mit 300 ccm Wasser von 15° übergossen und unter öfterem Umschütteln 1 Stunde lang stehen gelassen. Dann wird durch ein trocknes Filter filtriert; von dem Filtrat werden 200 ccm auf dem Wasserbade in einer gewogenen flachen Schale eingedunstet, bei 105° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet und gewogen. Enthielt die lufttrockne Stärke noch 16,27 % Wasser, also 50 g 8,13 g, so waren in der stärkehaltigen Flüssigkeit im ganzen 308,13 g Wasser, und wenn der Trockenrückstand in 200 ccm x g betrug, so berechnet sich die Menge des Wasserlöslichen in 50 g nach dem Ansatz $\frac{308{,}13 \times x}{200}$. Über die Umrechnung des Gehaltes auf ursprüngliche feuchte Stärke vergl. S. 256. Wenn man

das Volumen der Stärke unberücksichtigt lassen will, kann man die 50 g lufttrockne Stärke auch mit Wasser auf 250 oder 500 ccm auffüllen und von diesem Filtrat die Hälfte nehmen; man braucht alsdann den Wassergehalt der lufttrocknen Stärke nicht zu berücksichtigen; die Nichtberücksichtigung des Volumens der Stärke bedingt aber einen kleinen Fehler.

c) Feste Verunreinigungen. 50 g Stärke werden mit 200 ccm Wasser und 100 ccm Malzauszug (200 g geschrotenes Malz in 1 l) bei 75° verflüssigt, dann auf 70° abgekühlt, mit weiteren 100 ccm Malzauszug versetzt und 1 Stunde bei 52—56° im Wasserbade unter Umrühren erwärmt. Nach Umfüllen in ein großes Becherglas wird die Flüssigkeit aufgekocht, stark mit kochendem Wasser verdünnt, nach dem Absetzen die klare Lösung abgehebert und der Bodensatz auf einem gewogenen Filter gesammelt. Die Bestimmung und Berücksichtigung der Asche und des Stickstoffs (in einer 2. Probe) geschieht, wie S. 650 angegeben ist.

3. Trockne (Handels-) Stärke. Auch für die Untersuchung der fertigen Stärke ist, wie O. Saare hervorhebt, die richtige Probenahme von der größten Bedeutung. Man soll Einzelproben aus 10 % der Säcke bezw. Behälter entnehmen, diese gehörig mischen, von der Mischung Teilproben in ein trocknes, dicht verschließbares Glas- oder Blechgefäß — nicht Musterdüten, Säckchen oder Pappschachteln — füllen, dicht verschließen und den nochmals im Laboratorium gut durchgemischten Inhalt für die Untersuchung verwenden (vergl. auch S. 426).

a) Wasser. Um auch hier eine Verkleisterung der trocknen Stärke bei größerem Wassergehalt zu vermeiden, werden 5—10 g der Stärkeprobe in einem Wägegläschen abgewogen, in einem gewöhnlichen Trockenschranke eine Stunde bei 50° vorgetrocknet, dann die Temperatur in einer halben Stunde auf 120° gesteigert und 4 Stunden bei dieser gehalten. Besonders soll die Endtemperatur genau 120° sein.

O. Saare hat auch (l. c. S. 509) ein Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kartoffelstärke angegeben, welches darauf beruht, daß die Kartoffelstärke verschiedener Herkunft stets ein spezifisches Gewicht von 1,65 hat. Da das Verfahren aber nur für Kartoffelstärke berechnet und außerdem nur für die Praxis ausreichende Ergebnisse liefert, so sei hier nur darauf verwiesen.

Auch das Verfahren von Scheibler, welches darauf beruht, daß durch Mischen von 1 Teil Stärkemehl mit 11,4 % Wassergehalt und 2 Teilen Alkohol von 0,8339 spezifischem Gewicht beide Bestandteile sich indifferent verhalten, während wasserreichere Stärke Wasser an den Alkohol abgibt und dessen spezifisches Gewicht erhöht, mag hier nur erwähnt sein.

Der Wassergehalt der Stärke liegt durchweg zwischen 10—15 %; ein Wassergehalt über 18 % (nach O. Saare 20 %) muß jedenfalls als hoch bezw. als zu hoch für Primaware bezeichnet werden.

b) Stickstoff. Derselbe wird nach Kjeldahl (S. 137) bestimmt.

Der Stickstoff-Gehalt der Stärke schwankt zwischen 0,03—0,70 % in der Trockensubstanz, bei reiner Stärke übersteigt derselbe indes nicht 0,15 % in der Trockensubstanz.

c) Fett. Fett pflegt in der Stärke nur in Spuren bis höchstens 0,2 % vorhanden zu sein und kann im allgemeinen vernachlässigt werden. Seine quantitative Bestimmung erfolgt nach S. 220, wobei man die abgewogene Stärkeprobe zweckmäßig erst bei 50° vortrocknet.

d) Stärke. Der Gehalt an Stärke kann meistens aus der Differenz von 100 minus (Wasser + Protein + Fett + Asche) berechnet werden. Für eine direkte quantitative Bestimmung verfährt man nach S. 238 u. ff.

e) Zellreste und Zellsaftreste. 10 g Stärke sollen nach Arthur Meyer mit 20 g einer 25 %-igen Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,134) angerührt, der entstehende Kleister einige Minuten bei 40° erwärmt, mit 20 ccm Wasser verdünnt, zum Absitzen hingestellt und die Zellreste in üblicher Weise (wie Rohfaser) quantitativ bestimmt werden.

Reine Stärke enthält nur Spuren bis 0,3 % Zellreste (bezw. Rohfaser).

Auf Zellsaftreste prüft A. Meyer qualitativ in der Weise, daß er die Stärke mit dem doppelten Volumen Ammoniakflüssigkeit, die 2 g Ammoniak in 100 ccm Wasser enthält, schüttelt. Die Flüssigkeit greift Stärke nicht an, färbt sich aber um so brauner, je mehr Zellsaft in der Stärke vorhanden ist.

f) Säure (bezw. Alkali). Auch Stärke, die nicht mit Hilfe von schwefliger Säure gewonnen ist, kann infolge einer während der Fabrikation eingetretenen Gärung freie Säure — meistens Milchsäure — enthalten. O. Saare bestimmt die Säure wie folgt: 25 g der Stärkeprobe, welche sauer reagierte, werden mit 25—30 ccm destilliertem Wasser angerührt und unter lebhaftem Rühren mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titriert. Zur Feststellung der Endreaktion rührt man eine neutral reagierende Kontrollprobe zu ebenso dicker Stärkemilch an, bringt Tropfen von beiden Proben mit einem Glasstabe auf mehrfach gefaltetes Filtrierpapier und saugt das Wasser ab; dann setzt man aus einem Röhrchen verdünnte Neutral-Lackmuslösung auf die abgesaugte Stärkekuppe und titriert, bis die Färbung beider Proben übereinstimmt. Hierauf macht man eine zweite Probe, bei der die ganze erforderliche Menge Natronlauge auf einmal zugelassen wird. Zum Beispiel 25 g Stärke verbrauchten 1,8 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge (1 ccm = 0,004 g SO_3), also 100 g Stärke = 7,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge.

Eine Stärke, welche verbraucht

bis zu 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, ist = zart sauer,
" " 8 ccm $^1/_{10}$ " " = sauer,
über 8 ccm $^1/_{10}$ " " = stark sauer.

„Zart sauer" wird noch nicht beanstandet, aber angegeben; „sauer", wenn die Färbungen weinrot sind, läßt auf organische Säuren schließen; bei „stark sauer" und ziegelroter Färbung sind Mineralsäuren anzunehmen.

Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, multipliziert mit 0,009, gibt die Menge Milchsäure, multipliziert mit 0,004 die Menge Schwefelsäure (SO_3), und multipliziert mit 0,0032 die Menge schweflige Säure (SO_2) an. Umgekehrt können Mais- und Reisstärke, die unter Zuhilfenahme von Soda bezw. Natronlauge gewonnen werden, bei ungenügendem Auswaschen alkalisch reagieren. Hier kann das freie Alkali umgekehrt in derselben Weise durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure bestimmt werden.

O. Saare fand den Säuregehalt von Weizenstärke entsprechend 0—3,4 ccm, von Maisstärke entsprechend von 2,3—25,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali, während der Alkaligehalt bei Maisstärke in 4 Proben = 37,7—48,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure gefunden wurde.

g) Asche. 5—10 g Stärke werden wie üblich verascht und unter Anwendung der auf S. 195 angegebenen Hilfsmittel weiß gebrannt.

Je reiner die Stärke ist, desto weniger Asche enthält sie; beste Stärke pflegt 0,05—0,3 % Asche zu enthalten; bei den unreineren Stärken geht der Gehalt bis zu 1,0 % und darüber hinaus.

h) Äußeres Aussehen und Großkörnigkeit. Der Glanz oder das Lüster der Stärke ist um so stärker, die Farbe um so weißer und die Beschaffenheit der Stärke um so besser, je mehr große Stärkekörner als spiegelnde Flächen vorhanden sind.

Farbe und Glanz werden nach einem Muster feinster Stärke, z. B. dem Küstriner Muster B.K.M.F. beurteilt.

Die Großkörnigkeit wird durch Ermittelung des mittleren Durchmessers der Stärkekörner bestimmt. O. Saare verfährt für den Zweck wie folgt: 5 g Stärke werden mit 300 ccm Wasser aufgeschüttelt und wird hiervon schnell mit einem spitz ausgezogenen Glasrohr ein Tropfen entnommen, in eine Zählkammer (eine Hefenzählkammer) gebracht und weiter der mittlere Durchmesser der Stärkekörner in üblicher Weise ermittelt. O. Saare fand z. B. den mittleren Durchmesser verschiedener Kartoffelstärkesorten wie folgt:

Küstriner Stärke B.K.M.F.	Prima-Stärke (Superior) v. Genthin	Prima-Abfallstärke (Prima)	Sekunda-Stärke	Tertia-Stärke
0,0355 mm	0,0328 mm	0,0210 mm	0,0169 mm	0,0125 mm.

i) Klebfähigkeit der Stärke. Für die Bestimmung der Klebfähigkeit der Stärke sind eine Reihe Verfahren angegeben, so von Wiesner (vergl. O. Saare l. c. 513), von Brown und Neron,[1]) Dafert[2]) und Thomson,[3]) die aber sämtlich anscheinend keine allgemeinere Verbreitung gefunden haben. In der Praxis geschieht die Prüfung auf Klebfähigkeit meistens in der Weise, daß man Stärke (etwa 50 g) mit Wasser (1 l) zu Kleister kocht und diesen vergleichend prüft. Oder man rührt, wie O. Saare angibt, 10 g Stärke mit einer kleinen, aber bestimmten Menge kalten Wassers an und setzt steigende gewogene Mengen heißen Wassers (70, 72, 74 g) zu, läßt 6 Stunden stehen und beobachtet, ob sich Wasser (Grenze der Klebrigkeit) abscheidet. Gute Stärke soll mindestens die 8-fache Menge Wasser aufnehmen können. Nach A. Schreib[4]) verfährt man mit angeblich gutem Erfolge wie folgt: Die Stärke wird erst mit Wasser in einem Porzellantiegel zu einer Milch angerührt und dann der Inhalt direkt über einem gewöhnlichen Bunsen-Brenner unter stetigem Umrühren fertig gekocht. Sobald der Kleister durchsichtig wird und gleich darauf anfängt aufzuschäumen, entfernt man ihn vom Feuer und rührt noch einige Zeit gut um. Das Kochen darf nicht über eine Minute dauern. Bei Anwendung von 4 g Stärke auf 50 ccm Wasser soll eine gute Stärke einen nach dem Erkalten festen Kleister geben, der aus dem Schälchen nicht mehr ausfließt.

k) Verunreinigungen. Die Stärke kann in mehrfacher Weise verunreinigt sein, nämlich zunächst auf natürliche Weise infolge mangelhaften Betriebes durch Kohlenstaub, Ruß, Staub, Holzteilchen, Fäden von Säcken; auch Reste von Kartoffelschalen und Pilzmycel können auf diese Weise in die Stärke gelangen. Infolge solcher Beimengungen bilden sich in der Stärke schwarze, braune oder gelbliche Pünktchen, sog. Stippen (auch Stiften genannt), nach deren Anzahl sich die Art des Betriebes beurteilen läßt. O. Saare bestimmt die Stippen wie folgt:

Eine Probe der Stärke wird auf Papier ausgebreitet und glatt gestrichen. An einer beliebigen Stelle wird eine kleine Glasplatte (z. B. ein Objektträger) aufgelegt, deren Flächeninhalt bekannt ist, und es werden die unter ihr oder einem bestimmten Teil von ihr liegenden Stippen gezählt. Die Probe wird mehrmals durchgemischt und wieder mit dem Glase gezählt. Die Stippenzahl wird dann auf

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chemie **199**, 165.
[2]) Landw. Jahrbücher 1896, **25**, 259.
[3]) Dinglers Polytechn. Journal **261**, 88.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 694.

1 qdm Fläche umgerechnet. Zum Beispiel wurden auf einer Fläche von $76 . 26{,}5 = 2014$ qmm gezählt: $12 + 22 + 17 + 17 + 18 = \frac{86}{5} = 17$, also auf 1 qdm $= 5 \times 17 = 85$ Stippen.

Bei einer stippenreicheren Stärke wurden auf einer Fläche von $26{,}5 . 26{,}5 = 702$ qmm gezählt: $53 + 49 + 53 + 33 + 49 = \frac{237}{5} = 47{,}4$, also auf 1 qdm $= \frac{4740}{7} = 678$ Stippen.

Die Art der Stippen stellt man in der Weise fest, daß man sie mittels einer angefeuchteten Nadelspitze herausnimmt, auf einen Objektträger bringt und mit einem Tropfen Natronlauge befeuchtet; hierdurch wird die Stärke gelöst, während der die Stippen verursachende Körper ungelöst bleibt und dessen Art und Herkunft mikroskopisch festgestellt werden kann. Oder man verfährt mit einer größeren Probe (25 g) wie bei Mehl nach S. 289.

Mineralische Beimengungen zufälliger oder absichtlicher Art (Gips, Schwerspat, Calciumkarbonat, Sand) ergeben sich durch eine Bestimmung und Untersuchung der Asche oder auch z. B. für Sand nach S. 252.

Über die Feststellung der Art der Stärke vergl. S. 288—323.

V. Abfälle der Stärkefabrikation.

Bei der Stärkefabrikation fallen noch ab die Schlammstärke bezw. der Stärkeschlamm aus den Nacherzeugnissen und das Reibsel oder die Pülpe; erstere Abfälle werden meistens in den Stärkesirupfabriken, letztere zur Fütterung verwendet (vergl. S. 258).

Schlammstärke bezw. Stärkeschlamm wird im allgemeinen wie Stärkemilch oder feuchte Stärke (vorstehend S. 651) untersucht, Reibsel und Pülpe auf Futterwert dagegen nach S. 258. Als besondere Bestimmung für beide Abfälle kommt nur die der auswaschbaren Stärke in Betracht. Die Art der Ausführung dieser Bestimmung ist in beiden Abfällen dieselbe; von der Schlammstärke verwendet man etwa 100 g, von der Pülpe bezw. dem Reibsel je nach dem Wassergehalt 500 oder 1000 g. Diese gibt man nach O. Saare unter ständigem tüchtigen Durchrühren auf ein grobes Haarsieb oder in ein mit Drahtgaze No. 35 bespanntes Handsieb, dessen Boden in einen mit Wasser gefüllten Behälter (Eimer oder Schale) taucht; nachdem man alles durchgerieben hat, hebt man das Sieb heraus, läßt abtropfen, taucht nochmals unter Umrühren ein, drückt dann die auf dem Sieb bleibende Masse aus und sammelt sie. Die gewonnene stärkehaltige Flüssigkeit wird darauf umgerührt und durch ein feines, mit Seidengaze bespanntes Sieb gegossen, die zurückbleibende Faser nachgewaschen und mit dem ersten Rückstand vereinigt. Der Gesamtrücktstand kann in einem Stück Seidengaze No. 15 ausgedrückt, getrocknet und gewogen werden. Die stärkehaltige durchgelaufene Flüssigkeit dagegen läßt man in dem Gefäß absitzen, gießt oder hebert die obere klare Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz entweder in einer größeren gewogenen Schale (bei größeren Mengen) oder auf einem gewogenen Filter (bei kleinen Mengen), trocknet erst 1 Stunde bei 50°, dann 4 Stunden bei 120°.

Zieht man von der in den Abfällen nach S. 239 u. ff. bestimmten Menge Gesamtstärke die auswaschbare Menge Stärke ab, so erhält man die noch gebundene Stärke.

Stärkezucker und Stärkesirup.

1. Wasser. Etwa 5 g werden in derselben Weise wie die Zuckersäfte (S. 610) getrocknet. Oder man löst 10 g Stärkezucker bezw. -sirup mit Wasser zu 100 ccm,

gibt hiervon nach dem Mischen 25 ccm (oder auch 50 ccm) in ein mit geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen, trocknet erst bis zum Sirup im Wasserbade ein und zuletzt bei 100° 4—5 Stunden im Vakuum.

Es empfiehlt sich unter allen Umständen, derartige zuckerhaltige Stoffe, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei 100° (selbst in Sand verteilt) nicht vollständig ihr Wasser verlieren und bei über 100° sich leicht zersetzen, im Vakuum auszutrocknen. Vielfach wird daher die indirekte Bestimmung des Extraktes aus dem spezifischen Gewicht der 10%-igen Lösung und dem diesem entsprechenden Extraktgehalt nach Ballings Tabelle (No. XIII) oder Brix (No. XIV Anhang) vorgezogen.

2. Glukose und Dextrin. 50 ccm der vorhin dargestellten Lösung werden auf 500 ccm verdünnt oder 10 g Stärkezucker bezw. -sirup werden zu 1000 ccm Wasser gelöst und in 25 ccm davon die Glukose nach Meißl-Allihn (S. 230) bestimmt.

Dieses Verfahren ist indes hier nicht genau. Denn die im Stärkezucker neben Glukose vorhandenen dextrinartigen Verbindungen reduzieren ebenfalls Kupferlösung, und zwar um so mehr, je größer der Überschuß an letzterer ist. Aus dem Grunde wird nach E. Sieben[1]) die Titration in diesem Falle verhältnismäßig richtigere Ergebnisse liefern als die Gewichtsanalyse. Aber auch so fallen die Ergebnisse noch um $^1/_8$ bis fast die Hälfte zu hoch aus. E. Sieben nimmt mit anderen an, daß im Stärkezucker auch Maltose vorkommt, und daß man den wahren Gehalt an Glukose ziemlich annähernd dadurch findet, daß man denselben durch eine möglichst neutrale Lösung von Kupferacetat fällt, welches Maltose und Dextrin nicht reduziert.

Man fertigt eine Lösung von tunlichst neutralem Kupferacetat an, bestimmt darin den Kupfergehalt durch Reduktion mit überschüssiger Glukoselösung, die freie Essigsäure durch Übersättigen mit titrierter Natronlauge und Zurücktitrieren mit Schwefelsäure; die Kupferacetatlösung soll zweckmäßig „halbnormal" sein, d. h. 15,86 g Kupfer im Liter enthalten.

Man löst 10 g des Stärkezuckers bezw. -sirups in 500 ccm Wasser und versetzt hiervon zwei Proben von 25 u. 50 ccm in Medizinflaschen mit je 100 ccm der Kupferacetatlösung, verschließt mit gut schließenden Pfropfen und behandelt 2 Tage bei 45°. Nach beendeter Reduktion werden 50 oder 75 ccm der klaren Flüssigkeit abgezogen und, wenn nach 1-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur keine weitere Reduktion erfolgt, mit 45 ccm Seignettesalznatronlauge und 40 ccm einer 1%-igen Glukoselösung versetzt, gekocht und das abgeschiedene Kupferoxydul als Cu gewogen. Die Differenz zwischen der ursprünglich angewendeten und zuletzt noch in Lösung befindlichen Kupfermenge gibt die von der Glukose des Stärkezuckers reduzierte Menge Kupferoxyd an.

Zur Bestimmung des Dextrins, d. h. der neben Glukose vorhandenen invertierbaren Stoffe, werden 5 g Stärkezucker in 400 ccm gelöst, mit 40 ccm Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht versetzt, eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, mit Natronlauge neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und in 25 ccm oder 50 ccm der Zucker nach Meißl S. 230 oder durch Titration bestimmt. Indem man von dem Gesamtzucker die gefundene Glukose abzieht, den Rest mit 0,9 multipliziert, erhält man die Menge „Dextrin".

Nach M. Hönig[2]) enthält der Stärkesirup neben Glukose zwei Gruppen von Dextrinen, von denen die eine (Erythro- und Achroodextrin) durch Alkohol von

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1884, 837.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 641.

87 Volumprozent fällbar ist, ferner Baryumverbindungen liefert, die in verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol + 3 Teile Wasser) unlöslich sind, während die andere Gruppe sich aus in Alkohol löslichen Dextrinen zusammensetzt, deren Baryumverbindungen in verdünntem Alkohol gleichfalls löslich sind, deren Reduktionsvermögen kleiner ist als das der Achroodextrine und die wahrscheinlich aus der Glukose durch Reversion entstanden ist. Beide Arten von Dextrinen, besonders die letzteren, sind schwer vergärbar.

Die Trennung der durch Alkohol fällbaren Dextrine nimmt Hönig in der Weise vor, daß er 20 g Stärkesirup mit Wasser zu 500 ccm löst, von der durchgemischten Lösung 100 ccm = 4 g Substanz in einem mit Stöpsel versehenen 200 ccm-Kolben mit 50 ccm kalt gesättigter Barythydratlösung und darauf mit so viel Alkohol von 95 Volumprozent versetzt, daß nach dem kräftigen Schütteln und Abkühlen durch Einstellen in kaltes Wasser dieser genau bis zur Marke reicht. Auf diese Weise bleiben noch Dextrine in Lösung, die erst nach Inversion Fehlingsche Lösung reduzieren. Die Menge derselben kann auch, wie Hönig zeigt, indirekt berechnet werden. Die Glukose bestimmt Hönig durch Titration einer 1 %-igen Lösung nach Soxhlet, die nach Fällen mit Barythydrat in Lösung bleibenden Dextrine dadurch, daß er 150 ccm des Filtrats = 3 g Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, 15 ccm Salzsäure (1,125) zusetzt, 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, darauf neutralisiert, auf 200 ccm auffüllt und wie üblich mit Fehlingscher Lösung kocht. Hönig fand in 5 Proben Stärkesirup 30,11—34,40 % Glukose und 21,68—23,00 % in Alkohol lösliche Dextrine.

Lindet[1]) hat ein Verfahren zur Bestimmung der Glukose und des Dextrins im Stärkezucker bezw. -sirup angegeben, welches unter der Annahme eines molekularen Drehungswinkels des Dextrins $[\alpha]_D$ von + 195° auf einer polarimetrischen Untersuchung der wässerigen Lösung und einer elementaranalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs beruht. O. Saare[2]) bezweifelt aber wegen des Unbekanntseins der Bestandteile des Stärkezuckers bezw. -sirups die Richtigkeit dieses Verfahrens, weshalb hierauf nur verwiesen sei.

3. Bestimmung der vergärbaren Stoffe. 100 g Stärkezucker bezw. -sirup werden in 1 l Wasser gelöst, hiervon etwa 200 ccm in einen 500 ccm-Kolben (K) gegeben und dazu eine genügende Menge (20—30 g) Preßhefe gesetzt. Darauf verschließt man den Kolben mit einem 2-fach durchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Öffnung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr v bis auf den Boden des Kolbens geht, während die zweite Öffnung zur Aufnahme eines Chlorcalciumrohres oder eines kleinen Schrötterschen Trichters (R T) dient.

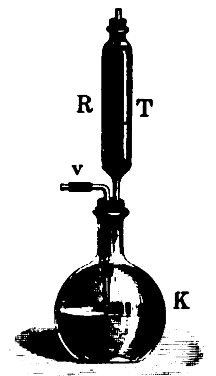


Fig. 271. Kölbchen für Vergärungen.

Der so beschickte Apparat wird gewogen, das Rohr v durch ein mit Glasstab verstopftes Stück Kautschukschlauch geschlossen und mehrere Tage (meistens 4 Tage), d. h. so lange bei 17,5—20° hingestellt, bis keine Gewichtsabnahme mehr statthat. Dann öffnet man den Verschluß am Rohr v, legt ein mit Kalihydrat und Chlorcalcium beschicktes Rohr vor, verbindet das Aufsatzrohr T mit einem Aspirator und leitet zur Entfernung der eingeschlossenen Kohlensäure einige Zeit trockne und kohlensäurefreie Luft durch.

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1901, **24**, 41.
[2]) Chem.-Ztg. 1902, **26**, 384.

Darauf wird der Kolben unter Wiederherstellung des Verschlusses bei v gewogen und aus dem Gewichtsverlust an Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O$$

der Gehalt an Glukose bezw. vergärbaren Stoffen berechnet, indem man den Gewichtsverlust mit 2,045 oder, weil nach Pasteur nur etwa 95 % der Glukose in Kohlensäure und Alkohol übergeführt werden, richtiger mit 2,15 multipliziert. Angenommen, die in 200 ccm Lösung verwendeten 20 g Stärkezucker würden bei der Gärung 5,56 g an Gewicht verloren haben, so würden diese $5{,}56 \times 2{,}15 = 11{,}954$ g Glukose entsprechen, also würden 100 g Stärkezucker 59,77 % Glukose bezw. vergärbaren Zucker enthalten.

Oder man ermittelt den Alkoholgehalt in dem vergorenen Rückstand, indem man von den 200 ccm die Hälfte abdestilliert, von dem Destillat das spezifische Gewicht bestimmt, die diesem entsprechenden Gewichtsprozente Alkohol aus einer Alkohol-Tabelle abliest und daraus durch Multiplikation mit 1,956 oder aus genanntem Grunde richtiger mit 2,06 den Gehalt an Glukose berechnet.

Angenommen, es seien in dem Destillat 5,82 g Alkohol gefunden, so haben die 200 ccm = 20 g Substanz $5{,}82 \times 2{,}06 = 11{,}989$ g oder 100 g Stärkezucker = 59,95 % Glukose bezw. vergärbare Stoffe enthalten.

Man kann nach E. Sieben die Gärungsergebnisse nur auf vergärbare Stoffe und nicht auf „Glukose" zurückführen, weil der Stärkezucker neben Glukose noch Maltose bezw. dextrinartige Verbindungen enthält, welche ebenfalls mit Hefe zu Alkohol und Kohlensäure zerfallen.

M. Jodlbauer[1]) empfiehlt für die Gärversuche bei Zuckerarten eine 8 %-ige Lösung, nämlich 2 g Zucker in 25 ccm Wasser, dazu 1 ccm der Hayduckschen Nährlösung (enthaltend: 0,025 g Monokaliumphosphat, 0,0085 g Magnesiumsulfat und 0,02 g Asparagin) und 1 g, d. h. 50 % des verwendeten Zuckers von einer frischen, gereinigten, auf einer Tonplatte entwässerten Bierhefe. Die Gärung wird in einem Wasserbade vorgenommen, dessen Temperatur mittels eines Thermoregulators auf 38° gehalten werden kann. Das Gasableitungsrohr ist mit einem Kühler verbunden und daran schließt sich ein U-förmiges Rohr, welches mit konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtete Glasperlen enthält, und weiter ein Kaliapparat. In letzterem wird die entwickelte Kohlensäure aufgefangen und direkt gewogen.

Saccharose gebraucht zur Vergärung doppelt soviel Zeit als Glukose. Zur Prüfung, ob aller Zucker vergoren ist, soll die verdünnte Gärflüssigkeit in einer Kontrollprobe mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade erhitzt werden; wenn noch nicht aller Zucker vergoren ist, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und liefert einen gelben Niederschlag.

Die letzten Mengen Kohlensäure werden wie vorstehend unter Erwärmen und Durchleiten von kohlensäurefreier Luft ausgetrieben.

Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel ist nach Jodlbauer 1 Teil Kohlensäure = 2,029 Teilen Saccharose und = 2,148 Teilen Glukose.

Die unvergärbaren Stoffe des Stärkezuckers bezw. -sirups besitzen stark rechtsdrehende Eigenschaften und beruht hierauf das Verfahren, die Anwesenheit dieser Erzeugnisse in zuckerhaltigen Flüssigkeiten nachzuweisen. Versetzt man die stark konzentrierte wässerige Lösung mit 90 %-igem Alkohol, so bleiben die am stärksten

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie **38**, 308, und Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, **28**, 625.

rechtsdrehenden Stoffe (darunter das sog. Amylin) in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst; verdampft man den größten Teil des Alkohols und setzt das 4—6-fache Volumen Äther zu, so werden sie gefällt und lassen sich durch Lösen in Wasser, Entfärben mit gereinigter Knochenkohle auf ihre rechtsdrehenden Eigenschaften untersuchen.

Durch Fällen und Reinigen mit Alkohol läßt sich nach Schmitt und Cobenzl ein Körper „Gallisin" ($C_{12}H_{24}O_{10}$) isolieren, welcher zum Unterschiede von Dextrin Fehlingsche und Knappsche Lösung reduziert, mit schwachen Säuren in Glukose übergeht und stark rechtsdrehende Eigenschaften besitzt.

4. Asche. 5—10 g Stärkezucker bezw. -sirup werden eingetrocknet, dann verkohlt und die Kohle mit Wasser ausgezogen usw. (vergl. S. 195).

5. In Wasser unlösliche Stoffe. 20 g Stärkezucker oder -sirup werden in 300—500 ccm Wasser gelöst, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, hinreichend ausgewaschen und der auf dem Filter verbliebene Rückstand nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Derselbe kann weiter gleichzeitig zur mikroskopischen Untersuchung dienen.

6. Viskosität. Der Stärkesirup wird u. a. auch deshalb gern zur Bereitung von Fruchtsirupen, Zuckerwaren usw. verwendet, weil von ihm zur Erzielung einer gleichen Zäh- oder Dickflüssigkeit weniger als von Rohrzucker erforderlich ist. Um die Zähflüssigkeit eines Stärkesirups festzustellen, kann man sich nach Verf.[1]) des Viskosimeters von Engler oder des Konsistenzmessers von Weiß bedienen. Die Gebrauchsanweisung ist den Apparaten beigefügt.

7. Säure-Gehalt des Stärkesirups. Wenngleich nach O. Saare[2]) der Säure-Gehalt für die Brauchbarkeit des Stärkesirups z. B. für die Bonbons-Herstellung nicht maßgebend ist, so soll er doch erforderlichenfalls in der Weise bestimmt werden, daß 50 g Sirup in 50 ccm Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge versetzt werden, bis ein Tropfen der Lösung, auf hellem, neutralem Lackmuspapier ausgestrichen, eben die Rotfärbung verschwinden läßt, so daß die Farbe des Lackmuspapiers unverändert bleibt. Andere Papier-Indikatoren dürfen nicht angewendet werden. Der durch die verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge angezeigte Säure-Gehalt wird auf Schwefelsäure (H_2SO_4) umgerechnet und als solcher ausgedrückt.

8. Grädigkeit. Die Grädigkeit eines Stärkesirups wird nach wie vor in sog. alten Graden Beaumé[3]) ausgedrückt; Sirup von 44° Bé. ist demnach ein solcher, welcher ein spezifisches Gewicht von 1,44 bei 14° R. oder 17,5° C. mit den zulässigen Schwankungen von 1,433—1,447 zeigt. Das spezifische Gewicht soll direkt im Pyknometer — ein bei der Marke abgeschliffenes 50 ccm-Kölbchen mit Glasdeckel — bestimmt werden. Man bringt eine bestimmte Menge Sirup in das Pyknometer, wägt, entlüftet alsdann durch Erwärmen, kühlt ab und wägt wieder.

Zuckercouleur.

Die Zuckercouleur wird meistens aus Stärkezucker, nur selten aus Rübenzucker unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat hergestellt. Man unterscheidet:

1. Spirituosen- oder Rumcouleur (zum Färben der Spirituosen), welche in 80 %-igem Alkohol vollständig löslich sein oder, wie man sagt, „stehen" muß.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, 3, 217.

[2]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1902, 25, 479.

[3]) Die Tabelle XIV am Schluß gibt neue Grade Beaumé an; die alten Grade liegen von 2,0° anfangend bis 50° steigend um 0—1,0° niedriger als die neuen Grade.

2. Biercouleur (zum Färben von Bier, Wein, Essig usw.), welche noch etwas Dextrin aufweisen darf, aber auch in 75 %-igem Alkohol löslich sein muß.

Man unterscheidet beide Sorten durch Lösen in 80 %-igem Alkohol, worin erstere Couleur ganz löslich ist, letztere nicht. Ist eine Zuckercouleur in 75 %-igem Alkohol nicht löslich oder gar zum Teil in Wasser unlöslich, so ist sie zu verwerfen.

3. Die Asche, welche wie bei Zucker (S. 610) bestimmt wird, soll nicht mehr als 0,5 % betragen. Eine Zuckercouleur, welche z. B. aus Melasse dargestellt wurde, enthält erheblich mehr Asche.

4. Die Farbe kann nach S. 610 mit dem Stammerschen Farbenmaß ermittelt werden.

Rohstoffe
und Erzeugnisse der Spiritusfabrikation.

A. Rohstoffe.

I. Wasser.

Für das zur Spiritusfabrikation verwendete Wasser gilt im allgemeinen dasselbe wie für das zur Bierfabrikation verwendete Wasser (vergl. dort und über die „Untersuchung des Wassers“ die weiter unten folgenden Abschnitte).

II. Stärkemehlhaltige Rohstoffe.

1. Kartoffeln. Über die chemische Untersuchung der Kartoffel vergl. S. 266, über die chemische Bestimmung der Stärke S. 238, über die technische Bestimmung der Stärke nach dem spezifischen Gewicht S. 648.

2. Getreidearten. Als solche kommen in Deutschland vorwiegend Mais und Roggen in Betracht.

Über die Bestimmung des Stärkemehles in denselben vergl. S. 239 u. ff., ferner S. 270.

III. *Zuckerhaltige* Rohstoffe.

Als solche findet in Deutschland im großen wohl nur die Melasse Verwendung. Über ihre Untersuchung und die der Zuckerrüben vergl. S. 605 und 597.

Die Melasse wird durchweg nur durch Spindelung mit dem Beauméschen Aräometer auf gärungsfähige Stoffe untersucht. Über die Vergleichung der Grade Beaumé mit Graden Balling-Brix siehe Tabelle No. XIV am Schluß. Diese Art Bestimmung ist aber sehr ungenau, weil die Melasse sehr dickflüssig ist und außer Luftblasen Verunreinigungen aller Art enthält, welche die Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch Spindelung sehr unsicher machen; wenngleich sich die Luftblasen durch schwaches Erwärmen und die Verunreinigungen durch geeignete Filtrationsmittel beseitigen lassen, so enthält die Melasse neben dem Zucker doch so viel „Nichtzucker“ gelöst, daß die einfache Spindelung den wirklichen Zuckergehalt auch nicht einmal annähernd angeben kann.

Aus dem Grunde läßt hier auch die optische Untersuchung oder das gewichtsanalytische Untersuchungsverfahren im Stich; denn auf das Drehungsvermögen wirken außer Saccharose verschiedene andere optisch wirksamen Stoffe der verschiedensten Art, und durch Behandlung der Melasse mit Salzsäure zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mit Fehlingscher Lösung werden neben Saccharose eine Reihe anderer Stoffe der Melasse in solche übergeführt, welche Fehlingsche Lösung ebenfalls reduzieren, so daß der Gehalt an Zucker nach diesem Verfahren zu hoch ausfallen muß.

Am besten bewährt sich hier die Bestimmung des Zuckers durch die Gärprobe.

100 g Melasse werden, wenn sie alkalisch reagiert, erst mit Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt, auf 1000 ccm mit Wasser verdünnt, hiervon 100 ccm (von 5—10 % Saccharometeranzeige) zur Austreibung der Kohlensäure gelinde erwärmt, dann mit 10—20 ccm einer frisch ausgewaschenen, mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlämmten Brennereihefe versetzt und das Gemisch in das oben S. 657 beschriebene Gärkölbchen gespült. Nachdem das Kölbchen beschickt und mit dem Aufsatz verschlossen ist, wird das Ganze gewogen und einige Zeit, d. h. so lange bei 25—30° stehen gelassen, bis das jedesmal nach dem Erkalten gewogene Kölbchen nebst Aufsatz keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Alsdann wird unter ganz gelindem Erwärmen und Umschütteln ein trockner Luftstrom durchgeleitet, das Ganze nach dem Erkalten nochmals gewogen und aus dem Gewichtsverlust (Kohlensäure) die Saccharose nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\,CO_2 + 4\,C_2H_6O$$

berechnet, d. h. 1 Teil Kohlensäure entspricht 1,943 Teilen Saccharose, oder da nach Pasteur bei derartigen Versuchen nur 95—96 % des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure übergeführt werden, so multipliziert man die gefundene Menge Kohlensäure (d. h. den Gewichtsverlust) rund mit 2, um die Menge Saccharose zu finden.

Oder man bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit durch Destillation (siehe weiter unten) den Alkohol und berechnet aus dieser Menge durch Multiplikation mit 1,859, bezw. unter Berücksichtigung des obigen Verhältnisses mit 1,95 die entsprechende Menge Saccharose.

Enthält die Melasse, wie bisweilen vorkommt, freie flüchtige Fettsäuren, welche ebenso wie salpetrige Säure die Gärung beeinträchtigen, so versetzt man die Schlempe mit Schwefelsäure in geringem Überschuß und destilliert unter lebhaftem Kochen[1]) mit vorgelegtem Kühler etwa die Hälfte ab; man neutralisiert das Destillat alsdann mit Kalk oder Barytwasser, fällt den Überschuß an Kalk oder Baryt durch Kohlensäure aus, kocht, filtriert, dampft das Filtrat in einem gewogenen Platinschälchen zu Trockne, wägt nach dem Trocknen bei 100°, glüht über dem Gebläse, wägt den Rückstand und erfährt durch Abziehen des letzteren von dem ersten Rückstand die Menge der flüchtigen Säure.

Auf salpetrige Säure prüft man in bekannter Weise mit Jodkaliumstärkekleister unter Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure.

IV. Malz und V. Hefe.

Über die Untersuchung des Malzes (der Bestimmung des Extraktgehaltes, des Fermentivvermögens usw.) sowie über Untersuchung der Hefe vergl. unter „Bier und seine Rohstoffe“.

VI. Untersuchung der süfsen Maische.

a) Qualitative Prüfung.[2])

1. Ermittelung des Verlaufes der Zuckerbildung. Den Verlauf der Zuckerbildung in den Maischen verfolgt man in den Brennereien mit Jodlösung (Auflösung

[1]) Sollte die Melasse wegen ausgeschiedener Kristalle (Kaliumsulfat, Chlorkalium) stark stoßen, so filtriert man die Kristalle erst ab.

[2]) Diese wie die ferneren Prüfungen sind durchweg dem bekannten Handbuch der Spiritusfabrikation von M. Maercker entnommen.

von 1 Teil Jod und 2 Teilen Jodkalium in so viel Wasser, daß die Flüssigkeit braunrot erscheint). Um das Reagens anzuwenden, muß man erst ein klares Filtrat darstellen, was in den Brennereien dadurch erreicht wird, daß man die Maische durch einen langen, strumpfartigen, baumwollenen Beutel filtriert.

Auch muß die Maische vor dem Zusatz der Jodlösung abgekühlt sein; auf 10 Volumen Maischefiltrat nimmt man 1 Volumen Jodlösung.

Die verschiedenen Übergangsstufen der Stärke bis zur Maltose werden durch die Jodlösung wie folgt gefärbt:

Lösliche Stärke = blau,	Achroodextrin und Maltose } = farblos.
Amylodextrin = violett,	
Erythrodextrin = rot,	

Eine Blaufärbung des Maischfiltrates bedeutet also, daß der Maischvorgang noch nicht beendet oder total verunglückt ist, eine Rotfärbung, daß derselbe zwar begonnen aber nicht normal verlaufen ist; das Ausbleiben einer Reaktion beweist dagegen den normalen Verlauf der Zuckerbildung.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke. Man füllt einen Filtrierbeutel etwa zur Hälfte mit der Maische, preßt unter Zusammendrehen des Beutels kräftig ab, füllt den abgepreßten Anteil mit Wasser in einen hohen Zylinder und läßt absitzen. Die unaufgeschlossene Stärke setzt sich zu Boden und kann nach Abziehen der klaren Flüssigkeit vom Bodensatz, Anrühren des letzteren mit Wasser, Wiederabsitzenlassen usw. durch Jodlösung nachgewiesen werden.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke. 1000 g Maische (bezw. 1 l, dessen Gewicht ermittelt wird) werden in eine 8—10 l fassende Flasche gebracht, mit Wasser fast voll gefüllt, tüchtig durchgeschüttelt und absitzen gelassen; nach etwa eintägigem Stehen wird die Flüssigkeit abgezogen und diese Behandlung etwa 10-mal wiederholt, bis alle löslichen Stoffe (Maltose und Dextrin) entfernt sind. Während anfangs 24 Stunden zum Absetzen notwendig sind, kann man später in 24 Stunden 3-mal abziehen. Der auf diese Weise ausgewaschene Rückstand wird auf ein Filter gebracht, hier weiter mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Bevor der Äther vollständig verdunstet ist, trennt man den Rückstand vom Filter, läßt ihn nach dem Vortrocknen bei 70—80° lufttrocken werden und wägt ihn. Nach dem Pulvern — dasselbe muß sehr fein geschehen — wägt man einen aliquoten Teil des Rückstandes, etwa 3 g, ab und bestimmt darin die Stärke nach S. 239, während in einem anderen Teil das Wasser durch vollständiges Austrocknen bei 105° bestimmt wird (vergl. S. 254).

2. Bestimmung der Saccharometergrade, der Maltose und des Dextrins. α) Ermittelung der Saccharometergrade. Die vorher abgekühlte Maische wird erst durch einen trocknen wollenen oder leinenen Spitzbeutel[1]) koliert und dann noch womöglich durch ein doppeltes trocknes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird mit dem Ballingschen Saccharometer untersucht, indem man die reine trockne Spindel langsam in das erst auf die Normaltemperatur (durchweg 17,5° für die Aräometer) gebrachte Filtrat senkt.

Das Ballingsche Saccharometer gibt direkt den Extraktgehalt in Prozenten an.

---

[1]) Um einer Verdunstung während des Filtrierens vorzubeugen, hat Delbrück einen besonderen Apparat vorgeschlagen, welcher aus 4 kupfernen Zylindern von je 10 cm Durchmesser und 45 cm Höhe besteht. In diese Zylinder werden die Filtrierbeutel eingehängt und während der Filtration mit kupfernen Deckeln verschlossen.

Man kann auch das spezifische Gewicht der Maische mittels des Pyknometers oder der Westphalschen Wage bestimmen und einer Tabelle die dem spezifischen Gewicht entsprechenden Saccharometergrade entnehmen. (Vergl. Tabelle No. XIII von Balling und für höhere Zuckerprozente die von Brix No. XIV am Schluß.) Die Grade Balling und Brix weichen nur wenig voneinander ab; diese geringen Abweichungen haben für die Praxis kaum eine Bedeutung.

Wenn das klare Maischefiltrat nicht die Normaltemperatur hat, so muß man eine der Temperaturabweichung entsprechende Korrektion anbringen. Hierzu bedient man sich der folgenden, nach Steinheils Messungen von Pohl berechneten Korrektionstabelle.

Spez. Gewichte bei 15,5°	Korrektion des spez. Gewichts für 1°	Saccharometer-Proz.	Korrektion der Saccharometer-Proz. für 1°	Spez. Gewichte bei 15,5°	Korrektion des spez. Gewichts für 1°	Saccharometer-Proz.	Korrektion der Saccharometer-Proz. für 1°
1,00406	0,000066	1	0,0163	1,04712	0,000091	11	0,0224
1,00818	0,000067	2	0,0166	1,05161	0,000095	12	0,0235
1,01234	0,000069	3	0,0170	1,05613	0,000100	13	0,0247
1,01655	0,000071	4	0,0175	1,06066	0,000106	14	0,0261
1,02080	0,000073	5	0,0180	1,06521	0,000112	15	0,0277
1,02510	0,000075	6	0,0185	1,06977	0,000120	16	0,0296
1,02943	0,000078	7	0,0192	1,07434	0,000130	17	0,0321
1,03380	0,000081	8	0,0199	1,07891	0,000145	18	0,0357
1,03821	0,000084	9	0,0207	1,08348	0,000165	19	0,0397
1,04265	0,000087	10	0,0215	1,08805	0,000188	20	0,0446

Angenommen, die Saccharometeranzeige ist zu 20° bei 30° C. gefunden und es soll dieselbe für 15,5° ermittelt werden. Die Temperaturdifferenz ist $30 - 15,5 = 14,5°$, also: 20° Saccharometer $= 20 + (14,5 \times 0,0446) = 20 + 0,647 = 20,65°$ korr. Saccharometer; ferner 1,08805 spezifisches Gewicht $= 1,08805 + (14,5 \times 0,000188) = 1,08805 + 0,00270 = 1,09078$ korr. spez. Gewicht.

β) Bestimmung der Maltose. 10 g süße Maische werden abgewogen, mit Wasser zu 250 ccm verdünnt, hiervon 25 ccm mit 50 ccm Fehlingscher Kupferlösung 4 Minuten gekocht und nach S. 230 bezw. 229 weiter behandelt. Über die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge „Maltose" vergl. Tabelle No. V am Schluß.

Man kann die Maltose auch titrimetrisch nach Reischauer (vergl. S. 238) bestimmen, indem man von der vorstehend verdünnten Maische 5 ccm anwendet und in 6 Probierröhrchen mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 ccm Fehlingscher Lösung versetzt; es entsprechen:

	Maltose		Maltose
1 ccm Fehlingsche Lösung	= 7,20 mg	4 ccm Fehlingsche Lösung	= 29,32 mg
2 „ „ „	= 14,46 „	5 „ „ „	= 36,82 „
3 „ „ „	= 21,83 „	6 „ „ „	= 44,36 „

γ) Bestimmung des Dextrins. 50 g süße Maische werden in einem größeren Ausgußzylinder abgewogen, auf 250 ccm verdünnt und gemischt.

Hiervon werden 50 ccm mit etwa 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure (von 1,125 spezifischem Gewicht) versetzt, 2 Stunden lang in einem Wasserbade bei 100° erwärmt, die Säure mit Natronlauge neutralisiert und das Ganze nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht. Hiervon dienen 25 ccm zur Fällung mit 50 ccm Fehlingscher Lösung nach S. 230.

Anm.: Zur Erzielung genauer Ergebnisse versetzt man die 25 ccm invertierte Lösung behufs Ausfällung von Phosphaten usw. vorher mit 2—3 ccm Bleiessig, filtriert, beseitigt

das überschüssige Blei durch Schwefelsäure, filtriert, neutralisiert wieder mit Natronlauge und fällt dann erst mit Fehlingscher Lösung.

Bei Berechnung des Dextringehaltes führt man die gefundene Menge Maltose durch Multiplikation mit $^{20}/_{19} = 1,053$ auf Glukose zurück, zieht diese von der Gesamtglukose ab und multipliziert den Rest mit 0,9; sind also z. B. 12 % Maltose und 18 % Glukose gefunden, so ist der Dextringehalt $= [18 - (12 \times 1,053)] \times 0,9 = 4,83$ %, also Gesamtmenge der vergärbaren Stoffe $12 + 4,83 = 16,83$ %.

Von 100 Teilen vergärbaren Stoffen sind daher 71,3 % Maltose; es ist dieses das Verhältnis von Maltose : Dextrin (M : D); im allgemeinen enthalten die Maischen 70—80 % Maltose und 20—30 % Dextrin.

3. Berechnung des Reinheitsquotienten. Wenn wie vorstehend 20,65° Saccharometeranzeige = S, 16,83 % vergärbare Stoffe (Maltose + Dextrin) = D gefunden sind, so berechnet sich der Reinheitsquotient Q nach der Formal:

$$Q = \frac{D \times 100}{S}, \text{ also } \frac{16,83 \times 100}{20,65} = 81,50\ \%,$$

oder auf Glukosewert (in diesem Falle D = 18) zurückgeführt:

$$Q = \frac{18 \times 100}{20,65} = 87,16\ \%.$$

Der Glukosequotient ist selbstverständlich immer höher, der erste auf Maltose + Dextrin berechnete der wirkliche Reinheitsquotient.

4. Berechnung des Trebervolumens, der aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Stärke.[1])

Wiegt 1 l Maische	= 1086,4 g,
das Unlösliche (Treber) von 1 l Maische	= 52,2 „
so wiegt das Lösliche in 1 l	1034,2 g.

Wird letztere Zahl durch das spezifische Gewicht des Maischefiltrats, z. B. 1,0813, dividiert, so erhält man das Volumen des Flüssigen, also $\frac{1034.2}{1,0813} = 956,4$ ccm; dann ist das Volumen des Unlöslichen (Treber) = 43,6 ccm. Wenn ferner der unlösliche Rückstand nach b, 1 S. 663 = 12,77 % Stärke ergeben hat, das Maischefiltrat 132,48 g Maltose und 26,13 g Dextrin, so enthält:

1 l Maische an unaufgeschlossener Stärke $= \frac{12,77 \times 52,2}{100} = 6,66$ g und

1 l Maischfiltrat an aufgeschlossener Stärke $= 132,48 \times 0,95 + 26,13 = 151,98$ g.

Im letzteren Falle muß die Maltose durch Multiplikation mit 0,95 auf den Stärkewert zurückgeführt werden.

Da 1 l Maische 956,4 ccm Flüssiges (Filtrat) enthält, so ergibt sich die aufgeschlossene Stärke für 1 l Maische zu $\frac{956,4 \times 151,98}{1000} = 145,33$ g.

Von der Gesamtstärke $145,33 + 6,66 = 151,99$ g für 1 l Maische sind daher $\frac{6,66 \times 100}{151,99} = 4,38$ % unaufgeschlossen geblieben.

VII. Untersuchung der vergorenen Maische.

Für die Untersuchung der vergorenen Maische ist noch mehr als für die der süßen Maische zu beachten, daß beim Filtrieren jede Konzentrationsveränderung durch Verdunstung vermieden werden muß (vergl. hierüber und über sonstige zu beachtende Maßregeln S. 663).

[1]) Vergl. E. Wein, Agrik.-chem. Analyse, 1899, 129.

1. Prüfung auf Diastase. Da die Diastase der süßen Maische, welche wirksam aus dem Zuckerbildungsvorgang hervorgegangen sein muß, während der Gärung eine Nachwirkung auf das Dextrin auszuüben hat, so ist die Bestimmung derselben sehr wichtig, besonders aber dann, wenn eine mangelhafte Vergärung stattgefunden hat.

M. Märcker verfährt wie folgt: 100 ccm klares Maischefiltrat werden mit 10 ccm dünnem Stärkekleister — erhalten durch Verkleistern von 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser — versetzt und $^1/_2$ Stunde auf 60° erwärmt. Ist noch hinreichend wirksame Diastase vorhanden, so darf die nach dieser Zeit mit Jodlösung (siehe oben S. 663) angestellte Prüfung keine Blaufärbung mehr geben.

Lintner schlägt folgendes Verfahren vor: Einige Körner Guajakharz werden mit absolutem Alkohol übergossen; auf 1—2 ccm dieser stets frisch zuzubereitenden Lösung setzt man einige Tropfen käufliches Wasserstoffsuperoxyd, indem man eine etwa entstandene Trübung durch Zusatz von Alkohol aufhebt. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise klares und ungekochtes Maischefiltrat. Enthält letzteres wirksame Diastase, so tritt sofort oder doch innerhalb weniger Minuten eine starke Blaufärbung ein; 0,1 g Diastase auf 200 ccm Wasser gibt diese Reaktion sofort, andere Fermente, wie Pepsin, Invertin, dagegen geben sie nicht.

2. Bestimmung der Maltose. 200 ccm Maischefiltrat werden in einem $^1/_4$ l-Kolben mit 2—3 ccm Bleiessig und einigen Kubikzentimetern einer verdünnten Phosphorsäurelösung versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt, gemischt, filtriert und vom Filtrat 50 ccm in einem $^1/_4$ l-Kolben abgemessen; man versetzt diese erst zur Ausfällung des überschüssigen Bleies mit 5 %-iger Schwefelsäure im geringen Überschuß, füllt auf 250 ccm auf, filtriert und bestimmt in 25 ccm hiervon = 4 ccm des ursprünglichen Maischefiltrats nach vorheriger Neutralisation der Schwefelsäure mit Natronlauge die Maltose nach S. 230.

3. Bestimmung des Dextrins. 200 ccm Maischefiltrat werden mit 10 ccm Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht durch 3-stündiges Erwärmen im kochenden Wasserbade invertiert und dann wie bei süßer Maische (S. 664) weiter behandelt.

4. Saccharometrische Prüfung; Bestimmung des Vergärungsgrades. Die Saccharometer-Anzeige ist für die vergorene Maische noch viel unzuverlässiger als für die süße, weil in derselben das Verhältnis von nichtzuckerartigen Stoffen zu Zucker ein noch größeres ist, und weil sich ferner während der Gärung außer Alkohol noch allerlei Nebenerzeugnisse (wie Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Glyzerin usw.) bilden, welche die Saccharometer-Anzeige fehlerhaft beeinflussen.

Um den Einfluß des Alkohols aufzuheben, kann man 200 g des Maischefiltrats durch Kochen im Wasserbade von Alkohol befreien, nach dem Erkalten wieder auf das gleiche Gewicht bringen und das entgeistete, auf 17,5° temperierte Maischefiltrat mit dem Ballingschen Saccharometer bezw. mit der Westphalschen Wage oder dem Pyknometer auf spezifisches Gewicht prüfen und die letzterem entsprechenden Extraktprozente in Tabelle No. XIII am Schluß ablesen.

Man kann aber auch den fehlerhaften Einfluß des Alkohols durch Rechnung eliminieren, wenn man den scheinbaren Vergärungsgrad (Saccharometergrade des alkoholhaltigen Maischefiltrats) und den Alkoholgehalt der Maische ermittelt.

Wenn nämlich:

S = spez. Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische,

S_1 = spez. Gewicht der alkoholhaltigen Maische,

s = spez. Gewicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von der Stärke des Alkoholgehaltes der Maische ist,

so erhält man folgende Gleichung:

$$S = S_1 + (1 - s).$$

Ist z. B. $S_1 = 1{,}006$ (oder 1,5° Sacchar.), $s = 0{,}9866$ (oder 10 Vol.-Proz. Alkohol), so ist

$$S = 1{,}006 + (1 - 0{,}9866) = 1{,}0194 \text{ oder } 4{,}85^{\circ} \text{ Saccharometer}$$

(nach Ballings Extrakttabelle No. XIII am Schluß).

Die folgende Tabelle enthält die nach dieser Formel berechneten Werte der wirklichen Vergärung aus der beobachteten scheinbaren Vergärung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergorenen Maische:

Scheinbare Vergärung	Wirkliche Vergärung bei einem Alkoholgehalt der vergorenen Maische von:							
	7 Vol.-%	8 Vol.-%	9 Vol.-%	10 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	13 Vol.-%	14 Vol.-%
0,4	2,85	3,15	3,45	3,75	4,05	4,33	4,60	4,88
0,6	3,05	3,35	3,65	3,95	4,25	4,53	4,80	5,08
0,8	3,25	3,55	3,85	4,15	4,45	4,73	5,00	5,28
1,0	3,45	3,75	4,05	4,35	4,65	4,93	5,20	5,48
1,2	3,65	3,95	4,25	4,55	4,85	5,13	5,40	5,68
1,4	3,85	4,15	4,45	4,75	5,05	5,33	5,60	5,88
1,6	4,05	4,35	4,65	4,95	5,25	5,53	5,80	6,07
1,8	4,25	4,55	4,85	5,15	5,45	5,73	6,00	6,27
2,0	4,45	4,75	5,05	5,35	5,65	5,93	6,20	6,46
2,2	4,65	4,95	5,25	5,55	5,85	6,12	6,39	6,66
2,4	4,85	5,15	5,45	5,75	6,05	6,32	6,58	6,85
2,6	5,05	5,35	5,65	5,95	6,24	6,51	6,78	7,05
2,8	5,25	5,55	5,85	6,15	6,44	6,71	6,98	7,24
3,0	5,45	5,75	6,05	6,34	6,63	6,90	7,17	7,44
3,2	5,65	5,95	6,24	6,54	6,83	7,10	7,37	7,63
3,4	5,85	6,15	6,44	6,73	7,02	7,30	7,56	7,83
3,6	6,05	6,34	6,63	6,93	7,22	7,49	7,76	8,02
3,8	6,24	6,54	6,83	7,12	7,41	7,68	7,95	8,22
4,0	6,44	6,73	7,02	7,32	7,61	7,88	8,15	8,41
4,2	6,63	6,93	7,22	7,51	7,80	8,07	8,34	8,61
4,4	6,83	7,12	7,41	7,71	8,00	8,27	8,54	8,80
4,6	7,02	7,32	7,61	7,90	8,20	8,46	8,73	9,00
4,8	7,22	7,51	7,80	8,10	8,40	8,66	8,93	9,20
5,0	7,41	7,70	8,00	8,30	8,58	8,85	9,12	9,39

Beispiel: Wenn die Saccharometer-Anzeige der süßen Maische und Hefe = 21,5°, die der vergorenen Maische = 2,27°, ferner die Alkoholausbeute 9,5 % ergeben hat, so ist die wirkliche Vergärung nach der Tabelle = 5,4 abzulesen, folglich beträgt die der Vergärung anheimgefallene Zuckermenge 21,5 — 5,4 = 16,1 %.

Die einzelnen Maischen verhalten sich aber nach M. Märcker sehr verschieden. Die Kartoffelmaische enthält verhältnismäßig viel nichtzuckerartige unvergärbare Stoffe gegenüber dem Zucker; hier entspricht die Saccharometer-Anzeige der vergorenen Maische ziemlich ihrem Gehalt an gärungsfähigen Kohlenhydraten, weil durch die vielen nichtzuckerartigen Stoffe die Saccharometer-Anzeige ungefähr um so viel erhöht wird, als sie durch den Alkoholgehalt erniedrigt wird. Bei Maismaischen ist dieses wieder anders, weil sie einen größeren Reinheitsquotienten, d. h. mehr Zucker im Verhältnis zum Nichtzucker enthalten, als Kartoffelmaischen.

5. Bestimmung der Säure. 20 ccm vergorenes Maischefiltrat werden mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Tüpfeln auf Lackmuspapier titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,009 g Milchsäure.

Man pflegt auch wohl die für 20 ccm Maischefiltrat verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normal-Alkali als Säuregrade auszudrücken. Die Säure der vergorenen

Maische rührt zum Teil von der zugesetzten Hefe her; mitunter wird der Maische auch, um eine reinere Gärung und mehr Ausbeute zu erzielen, Schwefelsäure als solche zugesetzt. Über den Nachweis dieser vergl. S. 259, No. 4. Neuerdings wird für den Zweck nach Effronts Vorschlage Fluorwasserstoffsäure (oder Fluornatrium bezw. Fluorammonium, 6,0 g des letzteren für 1 hl Maische) als am wirksamsten empfohlen. Eine nachteilige Wirkung bei der Verfütterung von dem geringen Fluorgehalte der Schlempe wurde bis jetzt nicht beobachtet.

6. Bestimmung des Alkohols in der vergorenen Maische. a) Durch Destillation. 200 ccm Maische oder Maischefiltrat[1]) werden in einen Kolben von etwa 400 ccm Inhalt gefüllt und unter Verbindung mit einem Kühlgefäß (vergl. Fig. 272) in ein 100 ccm-Kölbchen abdestilliert, bis ungefähr 100 ccm Destillat übergegangen sind.

Nachdem das Destillat auf die Normaltemperatur 15,5° gebracht und auf genau 100 ccm aufgefüllt ist, ermittelt man das spezifische Gewicht desselben entweder mittels des Pyknometers, der Westphalschen Wage oder eines genauen Alkohol-Aräometers. Die Spindeln des letzteren müssen so klein sein, daß sie in 100 ccm



Fig. 272. Destillationsapparat für Alkoholbestimmung.

noch bequem schwimmen; die Länge der Skala für 1 % soll mindestens 10 mm betragen, auf jeder Spindel sich nur etwa 3 % befinden und jedes Prozent in $^1/_5$ geteilt sein.

Über die dem spezifischen Gewicht entsprechenden Alkohol-Prozente vergl. Tabellen No. XVII und XVIII am Schluß. Die gefundenen Alkohol-Prozente müssen bei Anwendung von 200 ccm durch 2 dividiert werden.

Verdünnt man die 100 ccm Destillat auf 200 ccm und spindelt die letzteren, oder ermittelt man hiervon das spezifische Gewicht, so entsprechen die gefundenen Alkohol-Prozente direkt der ursprünglichen Maische.

b) Indirekte Alkoholbestimmung aus der Differenz im spezifischen Gewicht der alkoholhaltigen und alkoholfreien Maischflüssigkeit.

Wenn man die alkoholhaltige Maische durch Kochen von Alkohol befreit und letzteren durch ein gleiches Gewicht Wasser ersetzt, so wird das spezifische Ge-

---

[1]) Man verwendet meistens das Maischefiltrat und bringt für den Trebergehalt eine entsprechende Korrektion an; letztere fällt aber unsicher aus, weshalb es sich empfiehlt, natürliche Maische zu nehmen. Das Überschäumen kann man nach M. Märcker durch Zusatz von einem Stückchen Paraffin vermeiden.

wicht der Maische in demselben Verhältnis erhöht als dasjenige eines Gemisches von Alkohol und Wasser (mit gleichem Alkoholgehalt).

Man kann daher aus dem spezifischen Gewicht vor und nach dem Kochen der Maische auf deren Alkoholgehalt schließen.

Ist S = spezifisches Gewicht der Maische vor dem Kochen,
S_1 = „ „ „ „ nach dem Kochen,
1 = „ „ des Wassers,
so verhält sich:

$$S_1 : S = 1 : x \text{ oder } x = \frac{S \times 1}{S_1} \text{ oder } x = 1 - (S_1 - S).$$

Man ermittelt daher das spezifische Gewicht des durch wiederholtes Schütteln in einer geräumigen Flasche von Kohlensäure befreiten und auf 15,5° temperierten Maischefiltrats (etwa 200 g), kocht dieses auf die Hälfte ein, läßt erkalten, füllt mit Wasser bei 15,5° wieder bis zu 200 g auf und ermittelt das spezifische Gewicht dieser entgeisteten Flüssigkeit.

Ist S = 1,008 (vor dem Kochen), S_1 = 1,024 (nach dem Kochen), so ergibt sich:

$$x = \frac{1,008 \times 1}{1,024} = 0,9844 \text{ oder } x = 1 - (1,024 - 1,008) = 0,984.$$

Eine alkoholische wässerige Flüssigkeit von 0,9844 enthält aber nach Tabelle No. XVII am Schluß = 9,79 Gewichtsprozente oder 12,13 Volum-Prozente Alkohol.

So viel Alkohol enthält also das Maischefiltrat; um den der ursprünglichen treberhaltigen Maische zu finden, muß das Treber-Volumen berücksichtigt werden. Sind (wie oben S. 665) für 1 l Maische 43,6 ccm Treber und 956,4 ccm Maischefiltrat gefunden, so ist der Alkoholgehalt der ursprünglichen Maische $\frac{956,4 \times 9,79}{1000} = 9,36$ Gewichtsprozent. Die sonstigen Alkoholbestimmungsverfahren kommen bei Maische nicht in Betracht.

VIII. Untersuchung der Schlempe.

Über die Untersuchung der Schlempe vergl. unter „Futtermittel“ S. 258. M. Märcker hat in seinem Handbuch der Spiritusfabrikation ein Verfahren angegeben, wie man je nach der Ausbeute an Alkohol die Zusammensetzung der Schlempe aus der verwendeten Menge Rohstoff berechnen kann. Hierbei geht er von der Annahme aus, daß mit Ausnahme des Stärkemehles alle anderen Bestandteile des Rohstoffes in die Schlempe übergehen, und daß für die sonstigen aus der Stärke entstehenden Gärungsnebenerzeugnisse je nach Maßgabe der für 1 kg Stärke erhaltenen Alkoholausbeute eine Korrektion anzubringen ist usw.

Die Zusammensetzung der Kartoffel kann bis auf den Gehalt an Stärkemehl, der jedesmal zu ermitteln ist, als ziemlich unverändert angesehen werden. M. Märcker legt für diese und die Gerste folgende Durchschnittszusammensetzung zu Grunde:

	Wasser	Nh.-Substanz	Fett	Stärkemehl	Unvergärbare Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
	%	%	%	%	%	%	%
Kartoffeln . .	—[1])	2,2	0,2	x	0,7	0,7	1,1
Gerste . . .	14.3	10,0	2,3	60,0	3,4	8,5	1,5.

Die Vergärung der Stärke fällt verschieden aus; man kann annehmen, daß in Maischen, welche mit etwa 20 % Saccharometer angestellt werden, von 100 Teilen der in den Maischrohstoffen enthaltenen Stärke unvergoren bleiben:

[1]) Der Wassergehalt der Kartoffeln wird je nach dem Stärkemehlgehalt verschieden angenommen; er ist also bei 20,0 % Stärke = 75,1 %.

bei guter	Vergärung bis auf	1,0—1,5°	Saccharometer	= 15 %,
„ mittlerer	„ „ „	1,5—2,0°	„	= 25 %,
„ schlechter	„ „ „	2,0—4,0°	„	= 30 %.

Da aber ferner ein Teil der Stärke während der Gärung in Nebenerzeugnisse (Milchsäure, Essigsäure usw.) umgewandelt wird, so empfiehlt es sich, die unvergoren gebliebenen Kohlenhydrate nach Maßgabe der für 1 kg Stärkemehl erhaltenen Alkoholausbeute zu berechnen, gleichzeitig aber eine Korrektion für den Nährwert der Nebenerzeugnisse aufzunehmen.

Es gehen von 100 Teilen eingemaischter Stärke in die Schlempe über:

wenn für 1 kg Stärke gezogen wurden:	in der Schlempe:
60 Literprozente Alkohol	= 10 Teile Stärkemehl.
55 „ „	= 15 „ „
50 „ „	= 20 „ „

Ferner kann man annehmen, daß von 1000 l Maischraum gewonnen werden: bei einem vollkommenen Destillationsapparat 1100 l, bei einem weniger vollkommenen 1300 l Schlempe.

Auf Grund dieser Voraussetzung gibt Märcker folgendes Beispiel zur Berechnung der Zusammensetzung der Schlempe:

Auf einen Maischraum von 4000 l seien 3000 kg Kartoffeln gemaischt; dieselben sollen einen Stärkemehlgehalt von 20 % ergeben haben. Auf 100 kg Kartoffeln seien 4 kg Gerste zum Malz und zur Hefe verwendet; von 1 kg Stärke habe man 55 l-% gezogen, es sind demnach 15 % der eingemaischten Stärke unvergoren in die Schlempe übergegangen. Der Destillierapparat sei zwar nicht von der allerbesten, aber immerhin doch guter Konstruktion, wonach man annehmen würde, daß 1000 l Maischraum 1200 l Schlempe geben.

Nach den oben mitgeteilten Zahlen für die Zusammensetzung von Kartoffeln und Gerste erhalten wir folgende Übersicht:

	Stickstoff-Substanz	Fett	Stärkemehl	N-freie Extraktst.	Rohfaser	Mineralstoffe
3000 kg Kartoffeln enthalten	66,0	6,0	600,0	21,0	21,0	33,0 kg,
120 kg Gerste enthalten	12,0	2,8	76,1	—	10,2	1,8 „
Im ganzen eingemaischt	78,0	8,8	676,1	21,0	31,2	34,8 kg.

Da alle Bestandteile mit Ausnahme der Stärke in ihrer Menge unverändert in die Schlempe übergehen und nach obigen Annahmen bei einer Ausbeute von 55 l-% 85 % der Stärke zerstört werden, so enthalten 4800 l Schlempe aus obigen 4000 l Maische folgende Mengen von Nährstoffen:

Stickstoff-Substanz	Fett	Stärke	N-fr. Extraktstoffe	Rohfaser	Mineralstoffe
78,0	8,8	101,4	21,0	31,2	34,8 kg.
		122,4 (Stärke + N-fr. Extraktstoffe)			

Die einfachste Berechnung ist nun die, daß, wenn die Schlempe gleichmäßig auf die Kopfzahl eines Kuhstalles usw. verteilt wird, man mit der Kopfzahl in obige absolute Nährstoffmengen dividiert. Wenn z. B. obige Schlempemenge auf 80 Stück Großvieh verteilt wäre, so würden für das Haupt folgende Nährstoffmengen in Form von Schlempe verabreicht worden sein:

Stickstoff-Substanz	0,975 kg,
Stickstofffreie Extraktstoffe	1,530 „
Fett	0,410 „
Rohfaser	0,390 „
Mineralstoffe	0,435 „
Im ganzen Trockensubstanz	3,440 kg.

Wenn man es für bequemer hält, die Nährstoffmengen für 100 l zu berechnen, so würde man, auf 4800 l Schlempe bezogen, folgende Zahlen für 100 l Schlempe erhalten:

Stickstoff-Substanz	1,63 kg,
Stickstofffreie Extraktstoffe	2,65 „
Fett	0,18 „
Rohfaser	0,65 „
Mineralstoffe	0,77 „
Im ganzen Trockensubstanz	5,78 kg.

IX. Anhaltspunkte zur Beurteilung des Brennereibetriebes.

Aus der zur Einmaischung gelangenden Menge Stärke wird in der Praxis selbstverständlich nicht die theoretisch mögliche Menge Alkohol gewonnen, weil der Betrieb mit verschiedenen, zum Teil unvermeidlichen Verlusten verbunden ist. Die stetige Untersuchung der Rohstoffe, Zwischen- und Enderzeugnisse soll Aufschluß geben, wie hoch die Ausbeute ist, bezw. ob sich die Verluste innerhalb der zulässigen Grenzen bewegen. Um zu beurteilen, ob der Betrieb ein regelmäßiger war, gibt M. Märcker (l. c.) folgende Anhaltspunkte:

1. Die beim Dämpfen nicht aufgeschlossene und daher der Einwirkung der Diastase sich entziehende Menge Stärke beträgt:

bei gutem	mittlerem	schlechtem Betriebe
1,5 %,	3,0 %,	4,5 %.

2. Von der eingemaischten und in gärungsfähige Substanz umgewandelten Stärke bleiben unvergoren:

3,9 %,	6,8 %,	11,5 %.

3. In Nebenerzeugnisse werden übergeführt und durch Verdunsten von Alkohol gehen verloren:

9,5 %,	13,5 %,	16,8 %.

4. Also im ganzen Verluste:

14,9 %,	23,3 %,	32,8 %,

also werden in Alkohol übergeführt:

85,1 %,	76,7 %,	67,2 %.

Man erhält für 1 kg Stärke:

60,5	55,0	48,0 l-% Alkohol.

B. Spiritus, Branntweine und Liköre.

Hierher gehören alle alkoholische Flüssigkeiten oder Getränke, die durch Destillation von vergorenen Maischen oder Flüssigkeiten und durch Vermischen des Destillats mit Wasser teilweise unter Zusatz von Zucker (eigentliche Liköre) oder von Pflanzenauszügen (bittere Liköre) hergestellt sind.

Die verschiedenen Sprit-, Branntwein- (Kognak, Rum, Arrak) und Likör-Sorten werden in mehr oder weniger gleicher Weise untersucht. Nur bezüglich des Extraktes bedürfen die süßen und bitteren Liköre einer besonderen Prüfung.

Von den nachfolgenden Bestimmungen werden spezifisches Gewicht, Alkohol, die Gesamt- und nicht flüchtige Säure sowie die Basen im ursprünglichen Spiritus bezw. Branntwein, dagegen Aldehyd, Furfurol, Ester und höhere Alkohole im Destillat bestimmt.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Das spezifische Gewicht wird wie üblich mit dem Pyknometer (S. 449) oder der Westphalschen Wage (S. 449) bei 15° bestimmt.

Bei den Spritsorten und bei Branntweinen, die wesentlich nur aus Alkohol und Wasser bestehen, erfährt man aus dem spezifischen Gewicht gleichzeitig annähernd den Alkoholgehalt.

2. Bestimmung des Alkohols. Bei reinen alkoholhaltigen Flüssigkeiten, welche nur aus Mischungen von Wasser und Alkohol bestehen, wird der Gehalt an Alkohol in Volumprozenten am einfachsten

a) mit einem von der Normal-Eichungskommission kontrollierten Normal-Alkoholometer bestimmt.

Die Alkoholometer sind Aräometer (Densimeter), welche statt des spezifischen Gewichtes des zu untersuchenden Weingeistes den dazu gehörigen Alkoholgehalt in

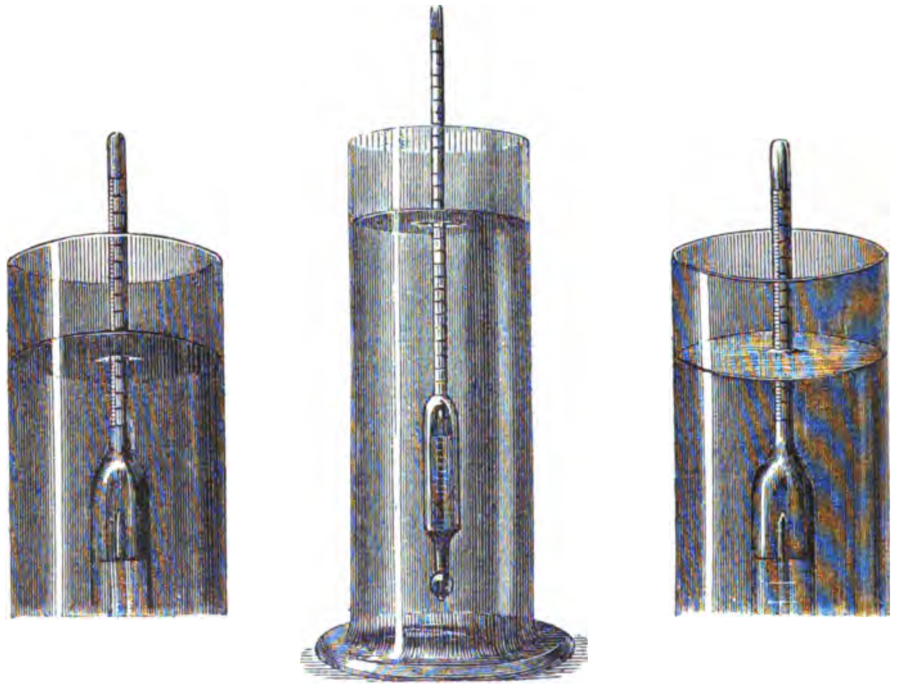


Fig. 273. Fig. 274. Fig. 275.

Volumprozenten direkt anzeigen. Es gibt solche für Flüssigkeiten von 0—60, 50—100 % Alkohol usw. Für die Ausführung der Bestimmung ist zu beachten, daß Flüssigkeit und Instrumente die Temperatur des Untersuchungsraumes haben und Gefäße wie Spindel äußerst rein und trocken sind.

Die Mischung, deren scheinbare Stärke mit dem Alkoholometer ermittelt werden soll, wird in ein Standgefäß gefüllt, dessen Durchmesser mindestens 2-mal so groß ist als der größte Durchmesser des zur Anwendung kommenden Instrumentes, und dessen Wände möglichst durchsichtig und schlierenfrei sind.

Das Standglas wird mit dem zu prüfenden Spiritus so weit angefüllt, daß nach dem Eintauchen des Alkoholometers der Flüssigkeitsspiegel noch mehrere Zentimeter unterhalb des Glasrandes steht. Nach Durchrührung der Füllung wird das Standglas auf einer Tischplatte fest aufgestellt, hierauf das Instrument langsam eingesenkt, und zwar so, daß eine Benetzung der Spindel oberhalb der Stelle, bei welcher die definitive Einstellung eintritt, womöglich nicht stattfindet, oder daß wenigstens jedes irgend erhebliche Auf- und

Niederschwanken der Spindel um die Gleichgewichtslage vermieden wird. Nachdem sodann das Instrument $^1/_2$—1 Minute, und zwar bei schwächerem Spiritus länger als bei stärkerem, sich selbst überlassen worden ist, wird die Alkoholometerskala in der mittels vorstehender Figuren veranschaulichten Weise abgelesen.

Es wird diejenige Linie aufgesucht, in welcher der Flüssigkeitsspiegel die Einteilungsfläche der Spindel schneidet. Mit hinreichender Genauigkeit erreicht man dies, wenn man das Auge bei aufrechter Stellung des Kopfes dicht unterhalb des Flüssigkeitsspiegels so hält, daß man die bei tieferer Augenstellung (siehe Fig. 273) länglich-rund erscheinende Grundfläche der um die Spindel sich bildenden Flüssigkeitserhöhung zu einer nahezu geraden Linie sich zusammendrängen sieht. Fig. 274 zeigt die Flüssigkeitserhöhung als gerade Linie, Fig. 273 dieselbe von unten gesehen als länglich-runde Fläche, Fig. 275 von oben gesehen als wirkliche Erhöhung.

Die Stellung des Kopfes ist gerade so zu wählen, daß diese Ablesungslinie in der mittels Fig. 274 erläuterten Weise noch dicht unter dem dem Auge zugekehrten Rande des Flüssigkeitsspiegels sichtbar bleibt und sich scharf von der Alkoholometerskala abhebt.

Der Prozentwert des der Ablesungslinie zunächst liegenden Skalenstriches kann bei gewöhnlichen Ermittelungen als die Angabe des Alkoholometers gelten. Bei genaueren Ermittelungen hat man den Zwischenraum zwischen der Ablesungslinie und dem zunächst darunter liegenden Skalenstrich mit dem Skalenintervall unterhalb dieses Striches zu vergleichen und den hiernach in Prozentteilen abgeschätzten Betrag jenes Zwischenraumes zu dem Prozentwerte des zunächst unter der Ablesungslinie liegenden Skalenstriches hinzuzufügen.

Unmittelbar auf die Alkoholometer-Ablesung folgt die Ablesung des Thermometers. Man erfährt auf diese Weise die zu der betreffenden Temperatur der Flüssigkeit gehörige „scheinbare Stärke" an Alkohol. Diese ist nur bei einer bestimmten Temperatur gleich der wahren Stärke, nämlich bei $12^4/_9$ ° R. (= 15,5 ° C. = 60 ° F.); denn die geeichten Alkoholometer geben nur bei dieser Normaltemperatur ($12^4/_9$ ° R.) die „wahre Alkoholstärke in Volumprozenten" (Vol.-Proz. nach Tralles) an; die bei anderen Temperaturen gefundenen scheinbaren Spiritusstärken sind, da die Dichtigkeit einer Mischung aus Alkohol und Wasser bei steigender Temperatur abnimmt, und zwar in stärkerem Maße, als das Volumen des gläsernen Alkoholometers bei steigender Temperatur zunimmt, bei Temperaturen über + $12^4/_9$ ° R. größer, bei Temperaturen unter + $12^4/_9$ ° R. kleiner als die wahre Spiritusstärke.

Man hat daher, wie gesagt, außer dem Stand der Spindel in der alkoholischen Flüssigkeit auch noch die Temperatur derselben an dem am unteren Ende befindlichen Thermometer abzulesen, indem man das Auge in gleicher Höhe mit dem Ende der Quecksilbersäule hält.

Den geeichten Normalalkoholometern sind gleichzeitig Reduktionstabellen beigefügt, aus welchen die den einzelnen Temperaturen und Graden entsprechende wahre Spiritusstärke direkt abgelesen werden kann. Es sei daher auf diese Tabellen verwiesen.

Sind die alkoholischen Flüssigkeitsmengen zu gering, um eine Messung mit dem Alkoholometer vornehmen zu können, so muß man das spezifische Gewicht mit dem Pyknometer (S. 449) oder der Westphalschen Wage (S. 450) ermitteln und die dem spezifischen Gewicht entsprechenden Alkoholprozente nach den Tabellen No. XVII oder XVIII (am Schluß) ablesen.

b) Bestimmung des Alkohols durch Destillation. Wenn die alkoholhaltigen Flüssigkeiten außer Alkohol und Wasser noch andere Stoffe enthalten, so ist eine Bestimmung des Alkohols mit den Alkoholometern nicht möglich. Es wird dann der Alkoholgehalt am zuverlässigsten wie bei Maische (S. 668) durch Destillation bestimmt.

Man ermittelt zunächst das spezifische Gewicht der alkoholischen Flüssigkeit mit dem Pyknometer oder der Westphalschen Wage. Dann destilliert man von einem bestimmten, bei der Normaltemperatur 15,5° abgemessenen Volumen derselben etwa $^2/_3$ ab, läßt das Destillat erkalten, bringt es mit destilliertem Wasser von der Normaltemperatur auf das Volumen der in Arbeit genommenen Flüssigkeit, oder man verdünnt letztere mit etwas Wasser und destilliert genau das ursprüngliche Volumen[1]) (gemessen bei der Normaltemperatur) ab und bestimmt das spezifische Gewicht des Destillats.

Flüssigkeiten mit einem Gehalt an aromatischen Stoffen (ätherischen Ölen oder Essenzen) werden vorher mit Kochsalz gesättigt, indem man nach der amtlichen Verordnung des Bundesrates vom 8. Dezember 1891[2]) in einer etwa 300 ccm fassenden Bürette mit Glasstöpsel zunächst 30 ccm Kochsalz aufschichtet, 100 ccm der alkoholischen Flüssigkeit hinzugibt, mit Wasser bis zum Teilstrich 270 ccm nachfüllt, durchschüttelt und so lange Kochsalz zusetzt, bis etwas Kochsalz ungelöst bleibt. Man klemmt die Bürette in einen Halter und überläßt eine halbe Stunde der Ruhe. Die aromatischen Bestandteile scheiden sich oben als ölige Schicht ab und enthalten keinen Alkohol. Man nimmt dann von der unter der öligen Schicht befindlichen salzhaltigen Flüssigkeit genau die Hälfte (= 50 ccm ursprünglicher Flüssigkeit entsprechend) und destilliert wie üblich.

Die Ermittelung des Alkoholgehaltes geschieht wie folgt:

Wenn z. B. 100 ccm Branntwein mit 50 ccm Wasser verdünnt, hiervon 100 ccm abdestilliert werden und das spezifische Gewicht dieses Destillats = 0,9439 ist, so entspricht letzteres einem Alkoholgehalt von 44,86 Volumprozenten; dieses ist das Verhältnis des Volumens des in der Mischung enthaltenen Alkohols zum Volumen der Mischung. Um hieraus Gewichtsprozente, d. h. das Verhältnis des absoluten Gewichtes des in der Mischung enthaltenen Alkohols zu dem absoluten Gewicht der Mischung zu erhalten, multipliziert man die Volumprozente mit dem spezifischen Gewicht des absoluten Alkohols = 0,7938 und dividiert durch das spezifische Gewicht der erhaltenen alkoholischen Flüssigkeit, also in diesem Falle: $\frac{44,86 \times 0,7938}{0,9439} = 37,72$ Gewichtsprozente, d. h. 37,72 g Alkohol in 100 g einer alkoholischen Flüssigkeit von 0,9439 spezifischem Gewicht. Die Alkoholtabellen sind durchweg so eingerichtet, daß neben den Volumprozenten gleich die entsprechenden Gewichtsprozente eingetragen sind.[3])

Um für die ursprüngliche Flüssigkeit die Gewichtsprozente an Alkohol (= A) zu ermitteln — und dieses sollte allgemein für alkoholische Flüssigkeit geschehen —, muß man von einer bestimmten Gewichtsmenge derselben = g eine bestimmte Gewichtsmenge = D abdestillieren und das spezifische Gewicht des Destillats bestimmen. Aus letzterem erfährt man nach den Tabellen den Alkoholgehalt des Destillats in Gewichtsprozenten = d, und der Alkoholgehalt A in Gewichtsprozenten der ursprünglichen Flüssigkeit ist dann:

$$A = \frac{D \times d}{g}.$$

Angenommen, es sind 100 ccm eines Liqueurs = 104,39 g (oder spezifisches Gewicht = 1,0439) abgewogen, diese mit 50 ccm Wasser verdünnt und davon 100 ccm von 0,9519 spezifischem Gewicht abdestilliert, d. h. 100 ccm dieser alkoholischen Flüssigkeit wiegen 95,19 g. Dem spezifischen Gewicht 0,9519 entsprechen 33,53 Gewichtsprozente Alkohol,

[1]) Man destilliert 100 ccm bis auf 2—3 ccm ab, läßt auf 15,5° erkalten und ergänzt den Rest bis zur Marke 100 mit destilliertem Wasser von 15,5°.

[2]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1892, **31**, A. V. S. 10 (Anhang).

[3]) Die Tabelle von K. Windisch (vergl. Tabelle No. XVIII im Anhang) gibt neben den Volumprozenten die Gramm Alkohol in 100 ccm an.

d. h. so viel Alkohol ist in 100 g eines alkoholischen Wassers von 0,9519 spezifischem Gewicht enthalten; da wir aber nicht 100 g, sondern nur 95,19 g Destillat haben, so sind in demselben nur $\frac{95,19 \times 33,53}{100} = 31,92$ g, also in 100 g der ursprünglichen Flüssigkeit $\frac{31,92 \times 100}{104,39}$ oder allgemein $\frac{95,19 \times 33,53}{104,39} = 30,37$ Gewichtsprozente Alkohol. Da bei den reinen Branntweinen das spezifische Gewicht oder das Gewicht von 100 ccm vor und nach der Destillation annähernd gleich ist, so können hier in den meisten Fällen die in den Tabellen enthaltenen, dem spezifischen Gewicht des Destillats entsprechenden Gewichtsprozente Alkohol als für 100 g der ursprünglichen Flüssigkeit gelten; ist z. B. das spezifische Gewicht des ursprünglichen Branntweins = 0,9545, das des Destillats = 0,9519, so wird:

$$A = \frac{95,19 \times 33,53}{95,49} = 33,42 \text{ Gewichtsprozente}$$

oder 33,42 g Alkohol in 100 g des Branntweins; die Zahl 33,42 weicht von der in den Tabellen enthaltenen 33,53 nur unwesentlich ab.

Nach S. 669 kann man auch die Gewichtsprozente Alkohol in einer alkoholischen Flüssigkeit finden, wenn man das spezifische Gewicht derselben durch das spezifische Gewicht der entgeisteten und mit Wasser auf das ursprünglich angewendete Gewicht wieder aufgefüllten Flüssigkeit dividiert:

Ist S_1 = spezifisches Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit, z. B. 1,0439,
S_2 = spezifisches Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit nach Herstellung des ursprünglich angewendeten absoluten Gewichtes, z. B. 1,0967,

so ist das spezifische Gewicht des Weingeistes in der Flüssigkeit:

$$x = \frac{S_1}{S_2} = \frac{1,0439}{1,0967} = 0,9519;$$

sucht man den zu diesem spezifischen Gewicht x der alkoholischen Flüssigkeit gehörigen Alkoholgehalt = a, hier 33,53 Gewichtsprozent, so ist der Alkoholgehalt A in Gewichtsprozenten der ursprünglichen Flüssigkeit:

$$A = \frac{a}{S_2} \text{ oder hier } \frac{33,53}{1,0967} = 30,58 \text{ Gewichtsprozent,}$$

d. h. man erhält auch die Gewichtsprozente Alkohol in einer alkoholischen Flüssigkeit, wenn man den zum spezifischen Gewicht des Weingeistes gehörigen Alkoholgehalt durch das spezifische Gewicht der von Alkohol befreiten oder entgeisteten Flüssigkeit dividiert.

Bei allen Spirituosen, welche wesentlich nur aus Alkohol und Wasser bestehen, wird man den Alkoholgehalt am zweckmäßigsten nach dem einfachen Destillationsverfahren und durch Ermittelung des spezifischen Gewichts des Destillats bei der Normaltemperatur von 15,5° bestimmen; bei extraktreichen Spirituosen dagegen ermittelt man gleichzeitig das spezifische Gewicht des entgeisteten Destillationsrückstandes, nachdem man denselben bei der Normaltemperatur von 15,5° mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht (nicht Volumen) gebracht hat. Sind also 100 ccm eines Likörs von 1,0439 spezifischem Gewicht abdestilliert, so muß man den Destillationsrückstand mit Wasser wieder zu dem Gewicht 104,39 g (nicht aber einfach zu 100 ccm) auffüllen.

Ermittelt man in letzterem Falle auch noch das spezifische Gewicht des Destillats (hier 100 ccm bei Anwendung von 100 ccm Likör), so hat man eine Kontrolle der Alkoholbestimmung zu der indirekten Bestimmung (Division des ursprünglichen Gewichtes durch das der entgeisteten, auf gleiches Gewicht gebrachten Flüssigkeit). Gleichzeitig dient das letztere zur Kontrolle der direkten Extraktbestimmung und der nach den Extrakttabellen No. XIII, XV oder XIX (im Anhange) abgelesenen Werte.

Bei der Destillation der alkoholischen Flüssigkeiten ist zu beachten, ob sich flüchtige Säuren entwickeln; in diesem Falle setzt man, wenn das spezifische Gewicht des Destillats bestimmt werden soll, vor dem Destillieren etwas Alkali zu; tritt hierbei Ammoniak auf, so muß man das Destillat unter Zusatz von Weinsäure nochmals destillieren. Bei etwaigem Schäumen von Flüssigkeiten setzt man zweckmäßig etwas Tannin, bei etwaigem Stoßen erbsengroße Stücke von Bimstein oder eine Platinspirale zu.

Von den unter derartigen Zusätzen erhaltenen Destillationsrückständen kann dann selbstverständlich das spezifische Gewicht nicht ermittelt, sondern muß eine zweite Probe von bestimmtem Gewicht genommen werden, welche in Schalen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und nach dem Erkalten mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt wird.

c) Die sonstigen Bestimmungsverfahren des Alkohols in den Spirituosen, so die vaporimetrische von Geißler, die dilatometrische von Silbermann, das Ebullioskop, das Liquometer von Musculus und den Tropfenzähler von Duclaux kann ich hier übergehen, weil sie sehr erhebliche Abweichungen von dem Destillationsverfahren besitzen oder doch nicht dieselben sicheren Ergebnisse als letzteres liefern.

3. Bestimmung des Fuselöles bezw. der höheren Alkohole. Zur Bestimmung des Fuselöles bezw. der höheren Alkohole in den Spirituosen wird durchweg das Verfahren:

a) von Röse angewendet, welches durch Stutzer und Reitmair sowie durch Eugen Sell[1]) abgeändert worden ist.

Chloroform besitzt die Eigenschaft, die höheren Glieder der Alkohole der Methanreihe leicht aus einer wässerigen Lösung aufzunehmen, während Äthylalkohol bei einer gewissen Verdünnung nur in geringer Menge gelöst wird.

Schüttelt man einmal einen verdünnten Spiritus und das andere Mal verdünnten Spiritus von demselben spezifischen Gewicht, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist, mit gleichen Mengen Chloroform bei derselben Temperatur, so zeigt sich im 2. Falle eine erheblich größere Volumvermehrung des Chloroforms, als mit reinem verdünnten Alkohol.

Röse benutzte diese Eigenschaft des Chloroforms dem Äthylalkohol und Amylalkohol gegenüber, das Sättigungsvermögen des Chloroforms für 50 %-igen Spiritus festzustellen und durch steigende Zugabe von kleinen Mengen Amylalkohol die Volumzunahme des Chloroforms zu ermitteln.

Stutzer und Reitmair änderten das Verfahren dahin ab, daß sie anstatt des 50 %-igen Alkohols einen 30 %-igen für die Untersuchung empfahlen, und Herzfeld gab dem Schüttelapparat eine andere Form, die ein genaues Ablesen der Chloroformschicht gestattet.

Zahlreiche Untersuchungen von genannten Autoren und vom Kaiserlichen Gesundheitsamte wurden mit reinem 30 %-igen Alkohol und Mischungen von Äthylalkohol und Amylalkohol in den verschiedenartigsten Verhältnissen durchgeführt, aus denen Tabellen zusammengestellt sind, die ein direktes Ablesen des Amylalkohols bezw. des Fuselöles aus der Volum-Zunahme der Chloroformschicht gestatten.

Zum Ausschütteln wird nach den Mitteilungen von Eugen Sell[2]) im Kaiserlichen Gesundheitsamte der nachstehende Apparat benutzt:

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1892, **31**, Anhang 2.

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1888, **4**, 109.

Der unten bauchig aufgeblasene Teil faßt bis zum unteren Teilstrich, der die Zahl 20 trägt, 20 ccm und dient zur Aufnahme des Chloroforms.

Die Röhre ist von 20—26 ccm durch kleine Teilstriche in je 0,05 ccm geteilt. Der birnförmige obere Teil hat einen Inhalt von etwa 150 ccm und kann am Halse mit einem Korkpfropfen verschlossen werden.

Zur Untersuchung eines Branntweins, Kognaks usw. werden 100 ccm desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge der Destillation unterworfen, bis 80 ccm übergegangen sind.

Es ist unter allen Umständen nötig, auch farblose Branntweine mit Natronlauge zu destillieren, um jedwede Beimengung von harzigen Bestandteilen und Farbstoffen, die aus den Fässern stammen können, zu entfernen; ferner aber auch, um vorhandene Ester zu zersetzen.



Fig. 276. Röse-Herzfelds Apparat.

Ätherische Öle, welche im höchsten Falle 0,04—0,045 % betragen können, da diese Mengen dem Branntwein bereits ein milchiges Aussehen geben, haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Untersuchung, besonders dann nicht, wenn der zu untersuchende Branntwein mit Natronlauge destilliert wird.

Jenes unter Zusatz von Natronlauge erhaltene Destillat füllt man auf 100 ccm auf, mischt gut durch und bestimmt den Alkoholgehalt durch das spezifische Gewicht.

Der Alkoholgehalt wird bei fast allen Trinkbranntweinen über 30 % betragen. Es muß also in fast allen Fällen Wasser zugesetzt werden, um den richtigen Verdünnungsgrad zu erhalten, und zwar um so mehr, je gehaltreicher der zu untersuchende Branntwein ist.

Von diesem Destillat daher, dessen Alkoholgehalt festgestellt ist, werden 50 ccm, entsprechend 50 ccm Branntwein, abpipettiert, mit so viel Wasser verdünnt, daß derselbe genau 30 Volumprozente enthält, oder richtiger gesagt, das spezifische Gewicht 0,96564 zeigt.

Den Zusatz von Wasser zur Verdünnung auf 30 Volumprozente kann man, wenn keine Verdünnungstabelle vorhanden ist, leicht berechnen.

Ist v der Alkoholgehalt des Destillates in Volumprozenten, und hat man x Wasser zuzusetzen, um den Alkoholgehalt auf 30 Volumprozente zu bringen, so ist nach dem Zusatz von x Wasser das Volumen gleich $100 + x$ und zwar mit dem ursprünglichen v ccm-Gehalt Alkohol.

Es verhält sich also:

$$(100 + x) : v = 100 : 30.$$

Also beträgt der erforderliche Wasserzusatz x zu 100 ccm Destillat:

$$x = \frac{100v - 3000}{30} = \frac{10v - 300}{3}.$$

Die Berechnung des erforderlichen Wasserzusatzes kann auch erfolgen nach der Formel:

$$x = \frac{100(p - p_1)a}{p_1},$$

worin p = anfänglicher Gehalt der Flüssigkeit an Alkohol, p_1 = gewünschter Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten, a = spezifisches Gewicht des ursprünglichen Weingeistes, x wie oben = die zu 100 ccm des Weingeistes zuzufügende Anzahl Kubikzentimeter Wasser bedeuten. Man hat daher nach dieser Formel der Alkoholtabelle No. XVII am Schluß zu entnehmen, wie viel Gewichtsprozenten die gegebenen und gesuchten Volumprozente entsprechen.

Die Kontraktion, die bei dem Mischen des Alkohols mit Wasser entsteht, ist hierbei nicht berücksichtigt.

Notwendig aber ist es, daß man stets bei derselben Temperatur der weingeistigen Flüssigkeit, nämlich von 15°, arbeitet.

Folgende Tabelle gibt direkt den Wasserzusatz zu 100 ccm Destillat an, um dasselbe auf 30 Volumprozente zu bringen.

Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol.-% bei 15°.

Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-% Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-% Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-% Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-% Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm
30	0,0	44	47,1	58	94,9	72	143,2
31	3,3	45	50,5	59	98,3	73	146,7
32	6,6	46	53,9	60	101,8	74	150.2
33	10,0	47	57,3	61	105,2	75	153,6
34	13,4	48	60,7	62	108,6	76	157,1
35	16,7	49	64,1	63	112,1	77	160,6
36	20,1	50	67,5	64	115,5	78	164,1
37	23,4	51	70,9	65	119,9	79	167,6
38	26,8	52	74,3	66	122,4	80	171,1
39	30,2	53	77,7	67	125,9	81	174,6
40	33,5	54	81,2	68	129,4	82	178,1
41	36,9	55	84,6	69	132,8	83	181,6
42	40,3	56	88,0	70	136,3	84	185,1
43	43,7	57	91,4	71	139,7	85	188,6

Wie vorhin gesagt, wird nur die Hälfte des auf 100 ccm aufgefüllten Destillates zur Untersuchung genommen. Man pipettiert also 50 ccm desselben in einen 100 ccm-Kolben und gibt die Hälfte des berechneten Wassers oder die Hälfte des aus der Verdünnungstabelle gefundenen Wassers hinzu und füllt nun den Kolben bis zur Marke mit einem reinen 30 %-igen Weingeist, der durch Mischen von reinem absoluten Alkohol mit Wasser hergestellt ist, auf.

Durch nochmalige Bestimmung des spezifischen Gewichtes überzeugt man sich, ob der verdünnte Spiritus nun genau 30 Volumprozente Alkohol enthält; sonst hat man denselben durch Zugabe von einigen Tropfen absolutem Alkohol oder Wasser genau auf 30 Volumprozente einzustellen.

Ein geringer Unterschied von 0,1 Volumprozent Alkohol mehr oder weniger veranlaßt schon Differenzen; die äußersten Schwankungen müssen nach Stutzer zwischen 29,95—30,05 Volumprozenten liegen.

Diesem genau 30 Volumprozente haltenden Spiritus setzt man 1 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,286 hinzu, um das Auftreten eines sonst beim Schütteln mit Chloroform zwischen diesem und dem Spiritus entstehenden Häutchens zu verhindern.

Der vollkommen trockne Schüttelapparat wird alsdann durch eine lange Trichterröhre mit Chloroform von 15° bis zum unteren Teilstrich, also bis 20 so

gefüllt, daß nach Eintauchen des Apparates in Wasser von 15° der Teilstrich in der Mitte zwischen dem oberen und unteren Meniskus liegt.

Auf diesen schüttet man den mit Schwefelsäure versetzten 30 %-igen Spiritus, der die Temperatur von genau 15° haben muß, verschließt mit einem Korkpfropfen (nicht Kautschuk) und läßt nun die gesamte Flüssigkeit durch Umkehrung des Apparates in die obere Birne laufen.

In dieser wird die Flüssigkeit 2—3 Minuten geschüttelt, alsdann der Apparat in Wasser von 15° gestellt und die Scheidung des Chloroforms von der spirituösen Flüssigkeit abgewartet.

Durch nochmaliges Zurückfließenlassen des Chloroforms in die Birne und einiges Drehen des Apparates um seine Achse lassen sich die letzten Tröpfchen des Chloroforms in kurzer Zeit sammeln, so daß das Ablesen der Chloroformvermehrung nach einer halben Stunde erfolgen kann.

Man achte indes stets darauf, daß das Kühlwasser, in welches der Apparat eingetaucht bleibt, in seiner ganzen Höhe genau die Temperatur von 15° behält.

Es ist zu berücksichtigen, daß Chloroform beim Schütteln mit verdünntem reinem Weingeist auch aus diesem einen gewissen Prozentsatz Alkohol aufnimmt, also sein Volumen vergrößert.

Die Volumzunahme des Chloroforms wird bei Anwendung von 30 %-igem reinen Spiritus vom Kaiserlichen Gesundheitsamte zu 1,64 ccm angegeben, während Stutzer und Reitmair dieselbe zu 1,4 fanden.

Jedenfalls liegt diese Differenz an dem verwendeten Chloroform und dem zur Verdünnung genommenen Spiritus.

Bei einer genauen Prüfung ist daher für jedes Chloroform und jeden Apparat der Sättigungspunkt des auf 30 Volumprozente gestellten reinen Alkohols festzustellen und die gefundene Volumvermehrung (b) von der nach dem Ausschütteln mit dem geprüften Branntwein (a) in Abzug zu bringen.

Der der Volumvermehrung des Chloroforms entsprechende Gehalt an Amylalkohol bei Anwendung von 50 ccm 30 volumprozentigen Alkohols unter Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,286) bei 15° ist folgender:

Volumvermehrung des Chloroforms	Gehalt an Amylalkohol in den 50 ccm 30 %-igem Alkohol	0,01 ccm Chloroformvermehrung entspricht Amylalkohol
0,20 ccm	0,1 ccm	0,0050 ccm
0,35 „	0,2 „	0,0057 „
0,50 „	0,3 „	0,0060 „
0,65 „	0,4 „	0,0062 „
0,80 „	0,5 „	0,0063 „
0,95 „	0,6 „	0,0063 „
1,10 „	0,7 „	0,0064 „
1,25 „	0,8 „	0,0064 „
1,40 „	0,9 „	0,0064 „
1,55 „	1,0 „	0,0065 „

Die aus vorstehender Tabelle sich ergebende Menge an Fuselöl muß, da sie sich auf 50 ccm des Destillates und auch des angewendeten Branntweins bezieht, mit 2 multipliziert werden, um den Volum-Prozentgehalt des ursprünglichen Branntweins an Fuselöl zu finden.

Zur Ermittelung der Gewichtsprozente Fuselöl in 100 Gewichtsteilen Alkohol aus der Volumenzunahme des Chloroforms kann folgende Tabelle dienen:[1])

[1]) Vergl. die steueramtl. Verordnung in Zeitschr. f. anal. Chemie 1892, **31**, Anhang, 2.

Volumenzunahme des Chloroforms (a—b)	Fuselöl in 100 Gewichtsteilen absol. Alkohol	Volumenzunahme des Chloroforms (a—b)	Fuselöl in 100 Gewichtsteilen absol. Alkohol	Volumenzunahme des Chloroforms (a—b)	Fuselöl in 100 Gewichtsteilen absol. Alkohol	Volumenzunahme des Chloroforms (a—b)	Fuselöl in 100 Gewichtsteilen absol. Alkohol
ccm	g	ccm	g	ccm	g	ccm	g
0,00	0,00	0,26	0,59	0,51	1,16	0,76	1,73
0,01	0,02	0,27	0,62	0,52	1,19	0,77	1,76
0,02	0,05	0,28	0,64	0,53	1,21	0,78	1,78
0,03	0,07	0,29	0,66	0,54	1,23	0,79	1,80
0,04	0,09	0,30	0,68	0,55	1,25	0,80	1,82
0,05	0,11	0,31	0,71	0,56	1,28	0,81	1,85
0,06	0,14	0,32	0,73	0,57	1,30	0,82	1,87
0,07	0,16	0,33	0,75	0,58	1,32	0,83	1,89
0,08	0,18	0,34	0,78	0,59	1,35	0,84	1,92
0,09	0,20	0,35	0,80	0,60	1,37	0,85	1,94
0,10	0,23	0,36	0,82	0,61	1,39	0,86	1,96
0,11	0,25	0,37	0,85	0,62	1,42	0,87	1,98
0,12	0,27	0,38	0,87	0,63	1,44	0,88	2,00
0,13	0,30	0,39	0,89	0,64	1,46	0,89	2,03
0,14	0,32	0,40	0,91	0,65	1,48	0,90	2,05
0,15	0,34	0,41	0,94	0,66	1,50	0,91	2,07
0,16	0,36	0,42	0,96	0,67	1,53	0,92	2,10
0,17	0,39	0,43	0,98	0,68	1,55	0,93	2,12
0,18	0,41	0,44	1,00	0,69	1,57	0,94	2,14
0,19	0,43	0,45	1,02	0,70	1,59	0,95	2,16
0,20	0,46	0,46	1,05	0,71	1,62	0,96	2,19
0,21	0,48	0,47	1,07	0,72	1,64	0,97	2,21
0,22	0,50	0,48	1,09	0,73	1,66	0,98	2,23
0,23	0,52	0,49	1,12	0,74	1,69	0,99	2,26
0,24	0,55	0,50	1,14	0,75	1,71	1,00	2,28
0,25	0,57						

Auf 100 ccm absoluten Alkohol berechnet, enthalten z. B. Fuselöl:[1])

	Fuselöl Vol.-%	Mittel		Fuselöl Vol.-%	Mittel
Kartoffel-Rohspiritus	0,12—0,51	—	Tresterbranntwein	0,38—2,63	(0,95)
Äpfel-Rohspiritus	0,07—1,07	(0,527)	Hefenbranntwein	0,20—1,08	(0,739)
Kornbranntwein	0,32—0,85	—	Wacholderbranntwein	0,23—0,75	—
Sonstige Branntweine	0,05—1,03	—	Kognak	Spur—1,08	(0,339)
Kirschbranntwein	0,03—2,48	(0,457)	Rum	0,05—0,52	(0,234)
Zwetschenbranntwein	0,04—0,67	(0,313)	Arrak	0—0,46	—

b) Bestimmung des Fuselöls nach Marquardt.[2]) Dieses Verfahren, welches darauf beruht, den Amylalkohol durch Chloroform auszuschütteln, zu Valeriansäure zu oxydieren und diese zu bestimmen, dürfte wegen seiner Umständlichkeit kaum mehr angewendet werden, weshalb ich mich hier mit einem Hinweis darauf begnüge.

c) E. Beckmann[3]) hat ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fuselölgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten beschrieben, das auf der Veresterung des Amylalkohols mittels salpetriger Säure, Trennung des Esters von der überschüssigen salpetrigen Säure durch Natriumbikarbonatlösung, Zersetzung des Esters mittels

[1]) Vergl. K. Windisch, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 465.

[2]) Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft 1882, 15, 1370 u. 1661.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 709; 1901, 4, 1059.

konzentrierter Schwefelsäure und Bestimmung der salpetrigen Säure durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung oder Überführung in Stickoxyd beruht.

Die neuerdings von E. Beckmann[1]) gegebene abgekürzte Vorschrift ist folgende:

Die zu untersuchende alkoholische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, bis der Gehalt an Alkohol nicht mehr als 20 Volumprozent beträgt. Von dieser Flüssigkeit werden 50 ccm in einem Scheidetrichter von ungefähr 250 ccm Inhalt dreimal nacheinander mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff einige Sekunden kräftig durchgeschüttelt. Die einzelnen Portionen des Tetrachlorkohlenstoffs werden in einem zweiten, gleichgroßen Scheidetrichter vereinigt und zweimal mit je 20 ccm Wasser ebenfalls kräftig geschüttelt.

Die gewaschene Tetrachlorkohlenstofflösung bringt man in eine starkwandige Stöpselflasche von etwa 100 ccm Inhalt, fügt zur Veresterung 2 g Kaliumbisulfat und 1 g Natriumnitrit hinzu, schüttelt durch und läßt einige Minuten stehen. Zur Entfernung der Alkalisalze wird wieder in einen Scheidetrichter abgegossen und der Rückstand zweimal mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die überschüssige salpetrige Säure wird beseitigt durch kurzes Schütteln mit etwa 20 ccm gesättigter, klarer Natriumbikarbonatlösung. Die Tetrachlorkohlenstofflösung läßt man nun in etwa 75 ccm konzentrierte Schwefelsäure ausfließen, die in einem anderen Scheidetrichter bereit gehalten sind. Nach kräftigem Durchschütteln gießt man das Ganze langsam unter Umschwenken auf etwa 150 g zerstoßenes Eis. Das letztere wird verflüssigt und man erhält eine Lösung von ungefähr Zimmertemperatur.

Bei der Bestimmung von salpetriger Säure mit Kaliumpermanganat ist zu berücksichtigen, daß das Ende der Reaktion nicht scharf hervortritt, weil die Oxydation nicht momentan erfolgt. Es empfiehlt sich deshalb, das Permanganat im Überschuß zuzusetzen und diesen mit Ferroammoniumsulfat zurückzutitrieren. Da der anwesende Amylalkohol gegen einen Überschuß von Kaliumpermanganat sich nicht ganz indifferent verhält, muß man beim Titrieren möglichst gleiche Bedingungen herstellen und bei unbekannten Amylalkoholmengen erst eine Annäherungstitrierung ausführen.

Handelt es sich um sehr kleine Mengen Amylalkohol, welche zu entsprechend stark verdünnten Lösungen führen, so kann der Überschuß an Permanganat etwa 100 % betragen, während bei 0,05 g Amylalkohol und darüber nur 20 % Überschuß zu verwenden sind. Nach dem Zusatz von Permanganat läßt man zweckmäßig 5 Minuten vorübergehen, ehe zurücktitriert wird.

Die Konzentration der benutzten Lösungen wird wie folgt bemessen:

1 Mol. = 158,2 Kaliumpermanganat entspricht 5 Mol. Eisen = 279,5 oder $^5/_2$ Mol. salpetriger Säure (HNO_2) bezw. $^5/_2$ Mol. Amylalkohol = $^5/_2$ $C_5H_{11}OH$ = 220,25.

Verwendung findet eine Permanganatlösung, welche ungefähr auf eine Eisenlösung mit 0,002795 g Eisen im Kubikzentimeter eingestellt ist; 1 ccm der letzteren ist 0,0022025 g Amylalkohol äquivalent.

Da nach diesem abgekürzten Verfahren nur 83 % des vorhandenen Amylalkoholes gefunden werden, so sind die vorstehend berechneten Mengen Amylalkohol noch mit dem Faktor 100 : 83 = 1,2048 zu multiplizieren oder, was auf dasselbe hinauskommt, es ist statt des Faktors 0,002203 das 1,2048-fache desselben, nämlich der Faktor 0,002654, zu verwenden.

Das bloße Ausschütteln und Beobachten der Steighöhe nach dem Verfahren a ist natürlich einfacher als das vorstehende. In den Fällen aber, wo die Ergebnisse hierbei anormal sind (z. B. bei negativer Steighöhe), kann nach E. Beckmann das mitgeteilte Verfahren die Zweifel beheben.

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 10, 143.

d) Bestimmung der höheren Alkohole nach Ch. Girard.[1]) **Man versetzt** 50 ccm der alkoholischen Flüssigkeit von 50 % Alkohol mit 1 g salzsaurem **Meta**phenylendiamin in der Kälte, um die Aldehyde zu binden, läßt eine Stunde stehen, destilliert und verwendet das Destillat zu der kolometrischen Bestimmung mit konzentrierter Schwefelsäure. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von 0,5 g Isobutylalkohol in 1 l 50 %-igem Spiritus (oder wenn man einen Industriealkohol prüfen will, so 0,5 g Isobutylalkohol in 1 l 90 %-igem reinem Alkohol); hiervon, wie von dem Destillat, füllt man je 10 ccm in ein Reagensrohr (wie bei der Aldehyd-Bestimmung vergl. S. 686) und unterschichtet mit 10 ccm Schwefelsäure, indem man dieselben mittels einer Pipette auf dem Boden des Reagensrohres austreten läßt. Dann vermischt man plötzlich und erwärmt unter fortwährendem Bewegen des Gefäßes etwa 20 Sekunden in der Bunsenflamme. Durch Vergleichung der Färbung beider Flüssigkeiten ermißt man den ungefähren Gehalt der zu untersuchenden Probe, und hat es in der Hand, entweder durch Verdünnung der Vergleichslösung oder durch Vermehrung der Menge der zu untersuchenden Probe annähernd den Gehalt der letzteren an höheren Alkoholen zu ermessen.

4. Bestimmung der Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation in Branntweinen. Durch amtliche Verordnung des Reichskanzlers vom 17. Juli 1895 ist für die steueramtliche Prüfung eines Branntweines auf Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation ein Verfahren[2]) ausgearbeitet, welches auf demselben Grundsatz beruht, wie die Bestimmung des Fuselöles, nämlich auf der Volumvermehrung des Chloroforms beim Ausschütteln der auf einen bestimmten Alkoholgehalt gebrachten Flüssigkeit. Man nimmt für letzteren Zweck nur keine 30 Vol.-%, sondern eine 24,7 Gew.-% Alkohol enthaltende Flüssigkeit. Des weiteren sei auf die Verordnung selbst[2]) verwiesen.

5. Die Denaturierungsmittel des Spiritus. Zur Denaturierung des Spiritus werden verwendet 5—10 % Holzgeist, 0,5 % Terpentinöl, 0,5—1,0 % Tieröl (Pyridinbasen), 10 % Schwefeläther, ein Gemisch von 200 % Wasser und 3 % Essigsäure oder 30 % Essig von 6 % Gehalt an Essigsäure, oder 40 g Lavendelöl oder 60 g Rosmarinöl für 1 l, oder 0,5 %-ige Schellacklösung in Terpentinöl usw.

Die Essigsäure läßt sich quantitativ leicht durch Destillation und Titration des Destillats nachweisen.

Vereinzelt soll auch, um geringere Steuersätze bei der Einfuhr zu erzielen, das spezifische Gewicht durch Zusatz von Chlorcalcium erhöht werden. Zum Nachweise wird ein Teil des Spiritus verdampft und im Rückstand durch Silberlösung das Chlor und durch Fällen mit Ammoniumoxalat der Kalk bestimmt.

Das allgemeine Denaturierungsmittel besteht in 2 % Holzgeist und 1 % Pyridinbasengemisch.

Für die Prüfung der Denaturationsmittel gelten durch bundesrätliche Verordnung vom 21. Juni 1888 folgende Vorschriften:[3])

A. Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen.

1. Holzgeist.

a) Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung in 1 l destilliertem Wasser.

b) Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen

[1]) Ch. Girard, Analyse des matières alimentaires. Paris 1904. 311.

[2]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, **34**, Amtl. Verordn. Anhang, 2.

[3]) Vergl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 402.

seitlichen Stutzen mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist. Durch die obere Öffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hundertteiliger Skala eingeführt, dessen Quecksilbergefäß bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Der Kolben wird so mäßig erhitzt, daß das übergegangene Destillat aus dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduierten Glaszylinder aufgefangen, und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalem Barometerstand mindestens 90 ccm übergegangen sein. Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so sollen für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei 75,3°, bei 750 mm 90 ccm bei 74,7° übergegangen sein.

c) Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisierende Mischung geben.

d) Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1.3 spezifischem Gewicht sollen nach 1/2 Stunde mindestens 5,0 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.

e) Gehalt an Aceton. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird in einem engen Mischzylinder mit 10 ccm Doppelt-Normal-Natronlauge (80 g Natriumhydroxyd im Liter) durchgeschüttelt. Darauf werden 5 ccm Doppelt-Normaljodlösung (254 g Jod im Liter) unter erneutem Schütteln hinzugefügt. Das sich ausscheidende Jodoform wird mit 10 ccm Äther von 0,722 spezifischem Gewicht unter kräftigem Schütteln aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich abscheidenden Ätherschicht werden 5 ccm mittels einer Pipette auf ein gewogenes Uhrglas gebracht und auf demselben langsam verdunstet. Dann wird das Uhrglas 2 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme soll nicht weniger als 0,07 g betragen.

f) Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm geteilten Bürette tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein. Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen.

Anweisung zur Herstellung der Bromlösung. α) Bromsalze. Nach wenigstens 2-stündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

β) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure wird mit 3 Volumen Wasser vermischt. Das Gemisch läßt man erkalten.

2. **Pyridinbasen.**

a) Farbe wie beim Holzgeist.

b) Verhalten gegen Kadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5%-igen wässrigen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Kadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Neßlerschem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weißen Niederschlag geben.

c) Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.

d) Mischbarkeit mit Wasser wie beim Holzgeist.

e) Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 spezifischem Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

f) Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit Normal-Schwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden.

Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

B. Anleitung zur Untersuchung von Tieröl, Terpentinöl, Äther und Schellack.

1. **Tieröl.**

a) Farbe. Die Farbe des Tieröls soll schwarzbraun sein.

b) Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 90° nicht mehr als 5 ccm, bis 180° aber wenigstens 50 ccm übergehen.

c) Pyrrolreaktion. 2,5 ccm einer 1%-igen alkoholischen Lösung des Tieröls werden mit Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Bringt man in 10 ccm dieser Lösung, die 0,025% Tieröl enthält, einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan, so soll derselbe nach wenigen Minuten deutliche Rotfärbung zeigen.

d) Verhalten gegen Quecksilberchlorid. 5 ccm der 1%-igen alkoholischen Lösung des Tieröls sollen beim Versetzen mit 5 ccm einer 2%-igen alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid alsbald eine voluminöse flockige Fällung geben. 5 ccm der 0,025%-igen alkoholischen Lösung von Tieröl mit 5 ccm der Quecksilberchloridlösung versetzt, sollen alsbald noch eine deutliche Trübung zeigen.

2. **Terpentinöl.**

a) Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Terpentinöls soll zwischen 0,855 und 0,865 bei 15° liegen.

b) Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 150° nicht mehr als 5 ccm, bis 160° aber mindestens 90 ccm übergehen.

c) Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Terpentinöl werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Wenn nach einigem Stehen beide Schichten sich getrennt haben und klar geworden sind, so soll die obere wenigstens 19 ccm betragen.

3. **Äther.**

a) Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Äthers soll nicht mehr als 0,730 betragen.

b) Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Äther werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen soll die Ätherschicht wenigstens 18 ccm betragen.

4. **Schellacklösung.**

10 g der Lösung sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade und nach darauffolgendem Erhitzen des eingedampften Rückstandes im Trockenschranke während 1/2 Stunde auf eine Temperatur von 100—105° mindestens 3,3 g Schellack hinterlassen.

6. Nachweis von Denaturierungsmitteln im Spiritus und Branntwein. Zum Nachweise des allgemeinen Denaturierungsmittels kann man den Nachweis des Methylalkohols oder den des Pyridins wählen.

a) Nachweis von Methylalkohol. Zum Nachweise des Holzgeistes im denaturierten Spiritus rektifiziert man das Destillat über calcinierter Soda auf dem Wasserbade, läßt eine bestimmte Menge dieses Destillats mit dem gleichen Gewicht Chlorcalcium 24 Stunden stehen, destilliert hierauf und entzieht dem Rückstande durch Behandeln mit Wasser den Holzgeist.

Zur annähernden quantitativen Bestimmung stellt man zunächst rohes Methyljodid dar, indem man 1 Teil roten Phosphor mit 5 Teilen des zu untersuchenden Weingeistes übergießt und allmählich 10 Teile Jod einträgt. Das Methyljodid wird mit Anilin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Gemenge von Kupfernitrat, Kochsalz und Sand in Anilinviolett übergeführt. Letzteres wird in Alkohol gelöst und der Gehalt an Holzgeist kolorimetrisch abgeschätzt. Bei ursprünglich reinem Äthylalkohol erscheint die alkoholische Lösung (von Äthylanilin) rötlich, bei Gegenwart von 1% Methylalkohol dagegen violett usw.

Das Verfahren von C. de Poncy,[1] der die verschiedene Löslichkeit der Oxalate — Methyloxalat ist leicht, Äthyloxalat ist schwer löslich in Wasser — zur

[1] Polytechn. Journ., **254**, 500.

Bestimmung des Methylalkohols benutzt, und das Verfahren von Cazeneuve und Cotton,[1]) welche die leichtere Oxydierbarkeit des Methylalkohols durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) zum Nachweise derselben in Äthylalkohol verwenden, sind unsicher.

Aus dem Grunde wird dem Nachweise von Pyridin der Vorzug gegeben.

b) Nachweis von Pyridin. Da der Nachweis von Pyridin durch Chlorcadmium (vergl. vorstehend) nicht gelingt, wenn der Geruch durch Zusatz einer Säure beseitigt ist, so prüft man nach der amtlichen Vorschrift mit Lackmuspapier wie folgt:

α) Das Lackmuspapier bleibt blau; dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen 5 $^0/_0$-igen Lösung von wasserfreiem Cadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturierter Branntwein vor; entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturiertem und nichtdenaturiertem Branntwein vor.

β) Das Lackmuspapier wird gerötet; dann werden 10 ccm Branntwein mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und auf ein Filter gegossen. Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röten darf, wird nach Anleitung α untersucht.

Man kann ferner eine Menge Spiritus unter Zusatz von Schwefelsäure eindampfen und den Rückstand mit Natronlauge erwärmen; hierdurch werden die Pyridinbasen frei und geben sich durch den narkotischen Geruch zu erkennen.

O. Schweißinger[2]) versetzt die Probe tropfenweise mit einer konzentrierten alkoholischen Quecksilberchloridlösung, wodurch ein mit Pyridin denaturierter Alkohol sofort einen dicken, weißen, kristallinischen Niederschlag gibt. In einer Verdünnung von 1 Teil denaturiertem Spiritus : 10 Teilen Wasser tritt der Niederschlag sofort, in einer Verdünnung von 1 : 20 nach einigen Stunden deutlich ein. Zuckerhaltige alkoholische Flüssigkeiten müssen erst destilliert werden; es lassen sich noch 0,025 $^0/_0$ Pyridin nachweisen; aus starkem Alkohol wird letzteres auf diese Weise auch quantitativ gefällt und kann dann durch Wägen des zwischen Fließpapier abgetrockneten, vorher mit starkem Alkohol ausgewaschenen Niederschlages und Ermittelung des Quecksilbergehaltes darin annähernd quantitativ bestimmt werden.

In verdünnteren alkoholischen Flüssigkeiten, wie Branntwein, kann man nach Schweißinger den Gehalt an Pyridin durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalsäure und unter Anwendung von Methylorange — auf Phenolphthalein wirkt Pyridin nicht ein[3]) — quantitativ bestimmen; man titriert mit $^1/_{10}$ Normalsäure so lange, bis die anfangs goldgelbe Farbe in eine weinrote übergeht; 0,79 g Pyridin erfordern zur Sättigung 100 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure, also entspricht 1 ccm der letzteren = 0,0079 g Pyridin.

c) Nachweis von Terpentinöl, Tieröl und Äther. Diese werden durch Vermischen des denaturierten Spiritus mit Wasser ausgeschieden und können durch nachfolgende Destillation getrennt werden.

7. Nachweis von Aldehyd. Aldehydhaltiger Sprit reduziert beim Ermärmen ammoniakalische Silberlösung und scheidet unter Dunkelfärbung reduziertes Silber aus.

Aber auch andere Verunreinigungen, wie Fuselöl, reduzieren bei längerer Einwirkung alkalische Silberlösung.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1888, 27, 663.

[2]) Pharm. Centralhalle 1890, 31, 141.

[3]) Durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators kann man sich von der Abwesenheit von Alkalien überzeugen.

Am besten verwendet man nach L. Medicus[1]) eine auf bestimmte Weise durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung. Man löst 0,5 g reinstes Diamant-Fuchsin, filtriert und mischt das Filtrat mit einer Lösung von schwefliger Säure, welche 5 g SO_2 in $^1/_2$ l enthält. Hierdurch wird die Fuchsinlösung, wenn das Fuchsin rein war, nach Verlauf einiger Stunden wasserhell. Von diesem Reagens setzt man in einem Zylinder 1 Volumen zu 2 Volumen des vorher auf 30 Vol.-% Alkohol verdünnten Branntweins, verschließt den Zylinder behufs Abhaltung der Luft und beobachtet während etwa 2 Minuten.

Durch Vergleichung der Rotfärbung mit der einer Lösung von bekanntem Gehalt an Acetaldehyd-Ammoniak (1 : 10000) läßt sich annähernd der Gehalt kolorimetrisch quantitativ ermitteln.

Ch. Girard[2]) verwendet zur Darstellung der entfärbten Fuchsinlösung 1 l destilliertes Wasser, setzt dazu 100 ccm einer Lösung von Natriumbisulfit von 1,3082 spezifischem Gewicht, 150 ccm einer Lösung von 1 g Fuchsin in 1 l Wasser, und schließlich 15 ccm Schwefelsäure von 66°. Mit diesem Reagens wird im städtischen Laboratorium in Paris die Bestimmung der Aldehyde kolorimetrisch in der Weise ausgeführt, daß eine Lösung von 0,050 g Acetaldehyd in 1 l Alkohol zum Vergleich dient. Man verwendet zu dem Versuch mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Glaszylinderchen von 1 cm Durchmesser und etwa 20 ccm Inhalt, die bei 10 ccm Inhalt eine Marke haben. Bis zu dieser Marke wird einerseits der Branntwein, andererseits die Vergleichsflüssigkeit eingefüllt; alsdann werden hierzu 4 ccm des Reagenzes zugesetzt, 2-mal durchgeschüttelt und dieser Zusatz von 5 zu 5 Minuten unter jedesmaligem 2-maligem Umschütteln wiederholt, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Man vergleicht dann die Höhen in den beiden Zylinderchen und findet, wenn H die Höhe der Vergleichsflüssigkeit, h die der untersuchten Probe für die gleiche Färbung ist, den Gehalt nach der Gleichung $x = 0,050 \frac{H}{h}$. Weichen die Höhen sehr voneinander ab, so verdünnt man bei geringem Gehalt des Branntweins an Aldehyd die Vergleichsflüssigkeit, ist der Gehalt hoch, dann den Branntwein.

Ein weiteres Reagens auf Aldehyd ist das von K. Windisch[3]) empfohlene reinste salzsaure Metaphenylendiamin, wovon stets frisch zubereitet eine 10%-ige Lösung anzuwenden ist. Man gießt dieselbe tropfenweise zu dem in einer weißen Porzellanschale befindlichen Spiritus, in welchem die Lösung zu Boden sinkt; bei einem Gehalt von nur 0,0005% Aldehyd bildet sich in der Berührungsschicht in 2—4 Minuten eine gelbrote bis schwach gelb gefärbte Zone, die nach länger als 5 Minuten auch bei reinem Alkohol auftritt.

Es empfiehlt sich außerdem, die alkoholischen Flüssigkeiten nicht direkt zu verwenden, sondern von 500 ccm etwa 100 ccm abzudestillieren und mit letzteren die Reaktion vorzunehmen.

Nach weiteren Vorschlägen[4]) soll auch dieses Reagens zur annähernden kolorimetrischen Bestimmung des Aldehyds verwendet werden können.

In ammoniakfreien Branntweinen kann zum Nachweise von Aldehyd auch Neßlers Reagens dienen, womit er einen gelbroten Niederschlag gibt.

Crismer empfiehlt, die verdünnte alkoholische Flüssigkeit mit Chloroform zu schütteln und letzteres mit dem Reagens zu prüfen.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, **2**, 299.

[2]) Ch. Girard, Analyses des matières alimentaires 1904, 304.

[3]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1886, 519; vergl. auch von demselben Verfasser Dinglers polytechn. Journal **273**, 373.

[4]) Chem.-Ztg. 1893, **17**, 1541.

8. Prüfung auf Furfurol. 10 ccm Spiritus oder Branntwein bezw. Destillat werden mit 10 Tropfen Anilinöl und 2—3 Tropfen Salzsäure versetzt; bei Gegenwart von Furfurol tritt mehr oder weniger rosarote Färbung auf. Früher hat man diese Reaktion irrtümlicherweise dem Amylalkohol zugeschrieben; nach Neßler und Barth zeigen diese Reaktion die verschiedenen Alkohole in sehr verschiedenem Grade.

L. v. Udranszky[1]) empfiehlt α-Naphtol zum Nachweise von Furfurol. Ein Körnchen α-Naphtol wird in 1 ccm Wasser oder Alkohol gelöst oder suspendiert, mit dem Branntwein gemischt und hierunter vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure geschichtet. Es bildet sich bei Gegenwart von nur 0,000004 g Furfurol ein violetter und darunter ein grüner Farbenring.

Im städtischen Laboratorium von Paris verwendet man als Reagens: 10 ccm 50 %-igen Alkohol, 10 Tropfen oder 0,5 ccm chemisch reines und farbloses Anilinöl und 2 ccm reinsten Eisessig, ferner als Vergleichsflüssigkeit eine Lösung von 0,005 g Furfurol in 1 l. Die kolorimetrische Bestimmung hiermit wird in gleicher Weise wie bei der des Aldehyds ausgeführt. Rektifizierte (sog. Industrie-) Alkohole enthalten durchweg kein Furfurol; in den Branntweinen dagegen wurden, auf 100 Alkohol berechnet, gefunden:

Whisky	Kirsch-branntwein	Slibowitz	Trester-branntwein	Kognak	Rum
3,0 mg	1,1—7,7 mg	1,5—30,0 mg	1,0 mg	Spur—4,5 mg	1,7—14,5 mg.

9. Bestimmung der freien Säuren. Der Säuregehalt wird durch Titration mit $^1/_{10}$ Normallauge bestimmt; man verwendet 50 ccm, verdünnt (je nach dem Alkoholgehalt), wenn nötig, mit Wasser und benutzt bei farblosen oder hellen Spirituosen und Likören Phenolphthalein als Indikator; bei dunkelgefärbten Likören bedient man sich des Tüpfelverfahrens und wendet empfindliches Lackmuspapier (Azolithminpapier) an.

Für gewöhnlich wird der Gehalt an Säuren durch Multiplikation der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkali mit 0,006 auf Essigsäure umgerechnet.

Nicht selten enthalten die Branntweine geringe Mengen von Kohlensäure. Man prüft qualitativ mit Kalkwasser, erhitzt, wenn nötig, den Branntwein am Rückflußkühler, um die Kohlensäure zum Entweichen zu bringen, und titriert dann. Die verbleibende organische Säure wird wie oben als Essigsäure ausgedrückt.

Nicht immer besteht aber die freie Säure der Spirituosen aus Essigsäure; der Rum enthält mitunter freie Ameisensäure, das Kirschwasser Blausäure; als Ester kommen außer Ameisensäure ferner Kaprin- und Buttersäure vor.

Nach E. Sell[2]) und K. Windisch[3]) kann man dieselben wie folgt trennen:

Die alkoholische Flüssigkeit wird, wenn die Säuren frei vorhanden sind, von Alkohol befreit und direkt destilliert.

a) Zeigt das Destillat eine feste Ausscheidung, so wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther durch Ausschütteln mit wenig Wasser von den wasserlöslichen Säuren befreit und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Schälchen größtenteils verdunstet; die höheren Fettsäuren werden darauf mit Äther in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen übergeführt, der Äther verdunstet und die zurückbleibenden festen Fettsäuren als Kaprinsäure[4]) gewogen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1888, 12, 355.

[2]) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1891, 7, 235 und 1892, 8, 293.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 465.

[4]) Das mittlere Molekulargewicht der höheren Fettsäuren kann in der Weise bestimmt werden, daß man die gewogenen Mengen derselben in Alkohol löst und die Lösung

b) Die Ameisensäure bestimmt man in der Weise, daß man das Destillat neutralisiert, die Hälfte der neutralen Lösung nach Porter und Ruyssen[1]) mit Quecksilberchloridlösung (50 g Quecksilberchlorid und 27,5 g Natriumacetat in 1 l) versetzt und 6 Stunden im Wasserbade erwärmt. Das Quecksilberchlorid wird nach der Gleichung:

$$2\,HgCl_2 + HCOOH = Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2\,HCl$$

zu unlöslichem Quecksilberchlorür reduziert und kann für sich auf einem trocknen gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen werden. 1 Gewichtsteil $Hg_2Cl_2 = 0{,}0976$ Gewichtsteilen Ameisensäure.

c) Bestimmung der Essigsäure und der Buttersäure. Die zweite Hälfte der Salzlösung wird eingeengt und mit dem gleichen Volumen einer Lösung, die im Liter 90 g Kaliumbichromat und 400 g konzentrierte Schwefelsäure enthält, 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Dadurch wird die vorhandene Ameisensäure zu Kohlensäure oxydiert. Die nicht veränderten anderen Säuren (Essigsäure und Buttersäure) destilliert man mit Wasserdampf über, wobei man Sorge trägt, daß das Volumen der destillierenden Flüssigkeit sich nicht zu sehr vermindert. Das Destillat wird mit $^1/_{10}$ Normal-Barytwasser genau titriert, die Lösung der Baryumsalze eingeengt, schließlich in eine Platinschale filtriert, eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen. Dann zerreibt man die trocknen Baryumsalze zu einem feinen Pulver und bestimmt ihren Baryumgehalt, indem man einen abgewogenen Teil in einem Platintiegel mit Schwefelsäure abraucht und das entstandene Baryumsulfat wägt. Wurden a Gramm des Baryumsalzgemisches angewendet und daraus b Gramm Baryumsulfat erhalten, so enthält die Baryumsalzmischung $d = 607{,}63 \cdot \frac{b}{a} - 455{,}37$ % essigsaures Baryum.

Aus dem Verbrauch der Essig- und Buttersäuremischung an $^1/_{10}$ N.-Barytwasser zur Neutralisation und dem Baryumgehalte des aus dem Säuregemische hergestellten Baryumsalzgemisches läßt sich der Gehalt der angewendeten Substanzmenge an freier Essigsäure und Buttersäure berechnen. Bedeutet

c die Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Barytwasser, die zur Neutralisation der Essigsäure und Buttersäure (also nach der Zerstörung der Ameisensäure durch die Chromsäuremischung) erforderlich war,

d die Prozente essigsaures Baryum in der Baryumsalzmischung (vorher berechnet), so enthält die angewendete Substanzmenge:

$$x = \frac{0{,}00272 \cdot d \cdot c}{36{,}51 + 0{,}088 \cdot d} \text{ g Essigsäure,}$$

$$y = 1 \cdot 18178 \cdot \frac{100 - d}{d} \text{ g Buttersäure.}$$

Nach einem anderen Vorschlage soll man die trocknen Baryumsalze mit absolutem Alkohol bei 30° behandeln; hierdurch wird das Baryumbutyrat gelöst, während das Baryumacetat ungelöst bleibt. Aus den so getrennten Salzen soll die Säure in beiden Fällen für sich nach Zusatz von Schwefelsäure wieder

---

mit $^1/_{10}$ N.-Lauge titriert (Phenolphthalein als Indikator). Da diese Säuren sämtlich einbasisch sind, kann man das Molekulargewicht nach der Formel berechnen,

$$M = \frac{10000 \cdot a}{b},$$

worin a die angewendete Menge der Fettsäuren und b die verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normal-Lauge bedeuten.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1877, **16**, 250.

destilliert und titriert werden. Das erstere Verfahren ist aber wohl das richtigere. K. Windisch fand auf diese Weise folgende Gehalte:

	Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Höhere Fettsäuren[1])
In den Gesamtsäuren von Kirsch-, Zwetschen-, Tresterbranntwein . .	2.3—3,8 %	72.3—76,9 %	8,4—15,7 %	8,2—17,0 %.
In 100 ccm				
Rum	0—12.0 mg	4,0—147,0 mg	Spur—11,0 mg	Spur—12,0 mg
Kognak u. Arrak . .	0—10,6 mg	13,4—116,2 mg	3,3—5,0 mg	5,0—6,0 mg.

d) Bestimmung der Blausäure im Kirschwasser. Dadurch, daß die Kirschen — vorwiegend werden im Schwarzwald die schwarzen, wilden Kirschen verwendet — ferner Zwetschen mit den Kernen der Gärung und Destillation unterworfen werden, nimmt der Kirschbranntwein oder das Kirschwasser einen schwachen Gehalt an Blausäure an.

Das beliebte Kirschwasser wird wohl in der Weise nachgeahmt, daß man zu entsprechend verdünntem Weingeist und etwas Zucker natürliches oder künstliches Bittermandelöl oder Bittermandelwasser gibt.[2])

J. Neßler und M. Barth[3]) verfahren zur quantitativen Bestimmung der Blausäure wie folgt:

10 ccm Kirschwasser werden mit 3 Tropfen einer 0,5 %-igen Kupfersulfatlösung und mit 1,5 ccm einer frisch bereiteten Guajakholztinktur von weingelber Farbe versetzt (5 g Guajakholz werden mit 100 ccm Weingeist von 50 % kurze Zeit bis zur weingelben Färbung der Lösung ausgezogen). Man schichtet die Guajaklösung vorsichtig über das Kirschwasser, vermischt dann plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossenen Reagensglases und vergleicht die Stärke der Bläuung sofort mit derjenigen einer frisch bereiteten Versuchsskala.

Für die Skala bedient man sich an Stelle des Kirschwassers einer Verdünnung von Kirschlorbeerwasser mit 50 %-igem Weingeist. Den Blausäuregehalt des Kirschlorbeerwassers stellt man titrimetrisch nach dem Liebigschen Verfahren[4]) mit Silberlösung fest und wählt die Verdünnungen so, daß die Vergleichsflüssigkeiten im Liter 2—10 mg und nach Bedarf mehr mg Blausäure enthalten. Am zweckmäßigsten wählt man 4 Vergleichsflüssigkeiten, deren Blausäuregehalt um je 2 mg in 1 l auseinanderliegen.

Das Verfahren von Neßler und Barth gibt aber nur die in freiem, nicht auch die in gebundenem Zustande[5]) vorhandene Blausäure an. K. Windisch verfährt zur quantitativen Bestimmung der freien und gebundenen Blausäure wie folgt:

α) Freie Blausäure. Eine abgemessene Menge Branntwein (300—400 ccm) wird in einem Halbliterkolben mit einer überschüssigen Menge $^1/_{50}$ N.-Silbernitrat-

[1]) Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren 144—174.

[2]) Im echten Kirschwasser bewirkt eine Lösung von Silbernitrat wegen der sehr geringen Menge an Blausäure ein kaum bemerkbares Opalisieren; außerdem soll künstliches Kirschwasser nach kräftigem Schütteln mit Quecksilberoxyd (Hydrarg. oxyd. rubr. praec.) seinen Geruch nach Bittermandelöl nicht verlieren, während in echtem Kirschwasser der Blausäuregeruch auf diese Weise fast ganz verschwinden soll.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1883, 22, 33.

[4]) Ebenda 1863, 2, 173.

[5]) Um auch die gebundene Blausäure nach diesem Verfahren zu bestimmen, macht man 5 ccm des Branntweins mit Alkalilauge alkalisch, säuert nach 3—5 Minuten mit Essigsäure ganz schwach an und verfährt alsdann in derselben Weise weiter, wie bei der Bestimmung der freien Blausäure.

lösung versetzt, zur Marke aufgefüllt, nach einigem Stehen durch ein trocknes Filter filtriert und in 400 ccm Filtrat das überschüssige Silbernitrat mit Rhodanammonium unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator zurücktitriert. 1 ccm $^1/_{50}$ N.-Silberlösung = 5,408 mg Blausäure (HCN).

β) Gesamte Blausäure. 300—400 ccm Branntwein werden in einem Halbliterkolben mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, sofort mit einer gemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{50}$ N.-Silbernitrat versetzt und alsdann sogleich mit Salpetersäure wieder angesäuert. Man füllt die Flüssigkeit auf 500 ccm auf, filtriert und bestimmt das überschüssige Silbernitrat wie vorher.

Der Unterschied zwischen der gesamten und der freien Blausäure entspricht der gebundenen Blausäure. Wie K. Windisch nachgewiesen hat, ist die gebundene Blausäure in den Steinobstbranntweinen hauptsächlich an Benzaldehyd gebunden. Man erhält den Gehalt an Benzaldehydcyanhydrin, indem man die Menge der gebundenen Blausäure mit 4,92 multipliziert.

Im Kirsch-, Zwetschen- bezw. Mirabellen-Branntwein werden nur geringe Mengen freier Blausäure gefunden, nämlich:

In 100 ccm Branntwein:			Auf 100 ccm absoluten Alkohol bezogen:		
Freie Blausäure	Gebundene Blausäure	Benzaldehydcyanhydrin	Freie Blausäure	Gebundene Blausäure	Benzaldehydcyanhydrin
0—7,2 mg	0,7—10,6 mg	3,6—52,3 mg.	0—14,1 mg	1,5—23,7 mg	7,5—116,4 mg.

e) Sollte auf freie Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen sein, die in ganz vereinzelten Fällen dem Branntwein zugesetzt werden mag, um das Perlen hervorzubringen oder einem geringeren Branntwein ein besseres Bukett zu erteilen, so dampft man behufs Nachweisung dieses Zusatzes 150—200 ccm des Branntweins auf ein kleines Volumen ein und setzt 12 ccm einer 0,005 %-igen Methylviolettlösung zu; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure wird die Lösung grün gefärbt. Vergl. unter „Essig".

Zur etwaigen Prüfung auf freie „Salzsäure" werden 150—200 ccm Branntwein destilliert und das Destillat mit Silbernitratlösung auf Chlor geprüft.

10. Bestimmung der Esterarten. Zur quantitativen Bestimmung der Ester versetzt man bei farblosen Branntweinen eine abgemessene Menge Branntwein mit einer überschüssigen Menge von $^1/_{10}$ N.-Lauge, kocht $^1/_2$ Stunde in einem Kolben aus Jenaer Glas am Rückflußkühler und titriert alsdann den Laugenüberschuß mit $^1/_{10}$ N.-Säure zurück; als Indikator dient Phenolphthalein. Gefärbte und extrakthaltige, insbesondere auch zuckerhaltige Branntweine dürfen nicht mit Lauge gekocht werden. Die Extraktbestandteile, Zucker usw., verbrauchen beim Kochen beträchtliche Mengen von Lauge, die fälschlich auf Ester umgerechnet würden. Solche Branntweine werden destilliert, bis die gesamten Ester übergegangen sind, und diese alsdann im Destillat durch Verseifen mit $^1/_{10}$ N.-Lauge bestimmt. Die Ester werden als Essigsäureäthylester (Äthylacetat) berechnet. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge = 0,0088 g Äthylacetat.

Will man die Säuren der Ester näher untersuchen, so destilliert man dieselben ab, kocht das Destillat 15—30 Minuten mit Kalihydratlösung am Kühler, prüft die Abkochung nach Geruch auf die in Freiheit gesetzten Alkohole und destilliert diese nötigenfalls ab.

Den Rückstand des Destillats versetzt man zur Abscheidung der an Kalium gebundenen Fettsäuren mit Schwefelsäure bis zur saueren Reaktion und trennt im Destillat die flüchtigen Säuren, wie vorhin unter 9 angegeben ist.

An Gesamt-Estern (als Äthylacetat berechnet) in 100 ccm der Branntweine wurden z. B. im Mittel mehrerer Bestimmungen gefunden:

Beschaffenheit	Whisky	Kirsch-Branntwein	Zwetschen-Branntwein	Trester- u. Hefen-Branntwein	Kognak	Rum
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Anerkannt rein . .	167,6	87,3	114,6	153,3	162,0	270,7
Mittlere Güte bezw. Verschnittwaren .	—	94,7	—	29,3	38,4	66,4
Kunsterzeugnisse . .	—	11,4	—	28,0	4,7	37,3
Alkoholgehalt Vol.-%	57,3	43—50	48,6	40—47	41—59	45—61

Die Schwankungen für anerkannt reine Getränke an Gesamt-Estern betrugen z. B. bei Tresterbranntwein zwischen 12,3—272,8 mg, bei Kognak zwischen 13,4 bis 293,9 mg, bei Rum zwischen 43,0—1926,0 mg für 100 ccm.

An einzelnen Estern ergaben sich in 100 ccm der Getränke:

	Äthylester der Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Kaprinsäure
	mg	mg	mg	mg
Kognak . .	0—6,0	75,9	6,1	14,1
Rum . . .	0—22,0	5,0—1847,0	Spur—56,0	Spur—27,0
Arrak . . .	7,8	184,6	4,8	9,4

Die Naturerzeugnisse enthalten hiernach durchweg mehr freie Säuren und Ester als die Kunsterzeugnisse, das hat seinen Grund darin, daß der zur Herstellung der letzteren verwendete Sprit verhältnismäßig arm hieran ist und sich nur im rektifizierten Zustande hierzu verwenden läßt.

11. Bestimmung der ätherischen Öle. Sind, wie bei Likören, ätherische Öle zugesetzt, so kann man zum Nachweise dieser die alkoholische Flüssigkeit mit Äther ausschütteln, letzteren bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lassen und den Rückstand auf Geruch und Geschmack prüfen. Oder man verjagt bei schwer flüchtigen ätherischen Ölen bezw. Stoffen den Alkohol bei 60—70°, durchschüttelt den Rückstand mit Petroleumäther, um die ätherischen Öle zu isolieren, und zieht weiter den Rückstand von der Petroleumätherbehandlung mit viel absolutem Alkohol aus, um Glyzerin und Harze zu gewinnen.

12. Bestimmung der wohlriechenden Essenzen. Eine auch nur annähernde Bestimmung derselben ist nicht möglich. Man pflegt die Flüssigkeit zu destillieren, um in dem Destillat eine konzentriertere Lösung der Essenz zu erhalten und das Destillat mit Bromlösung bis zur Gelbfärbung zu titrieren. Dann soll man eine Lösung von einer bekannten Menge derselben Essenz herstellen und diese in derselben Weise mit der Bromlösung titrieren.

13. Bestimmung des Extraktes und der Mineralstoffe. Bei den Spritsorten und Branntweinen ist der Extraktgehalt nur gering; man verdampft hier 100 ccm und mehr im Wasserbade zur Trockne, trocknet den Rückstand wie bei Wein $2^1/_2$ Stunden im Wasserdampftrockenschrank und wägt. Der gewogene Rückstand wird bis zum Weißbrennen geglüht und wieder gewogen; der Rückstand gibt die Menge Mineralstoffe.

Bei den Likören mit hohem Zuckergehalt muß man zur Extraktbestimmung eine entsprechend geringere — höchstens 1—2 g Trockensubstanz entsprechende — Menge, etwa 5 oder 10 oder 20 g zum Eintrocknen und Verbrennen verwenden.

Hier wird die direkte Extraktbestimmung am besten durch die Saccharometeranzeige ersetzt, d. h. man befreit eine bestimmte Gewichtsmenge des Likörs von Alkohol, läßt auf die Normaltemperatur erkalten, füllt mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht auf, ermittelt von dieser entgeisteten Flüssigkeit das

spezifische Gewicht und liest die diesem entsprechenden Extraktprozente nach Tabelle No. XIII ab.

14. Bestimmung des Zuckers und Pflanzenextrakts. Der den Likören zugesetzte Zucker besteht fast ausnahmslos aus Rohrzucker; Stärkezucker wird schon aus dem Grunde nicht gern verwendet, weil das in demselben vorhandene Dextrin entweder unlöslich in den alkoholischen Flüssigkeiten ist oder doch leicht Trübungen erzeugt.

Sind ätherische Pflanzenextrakte, welche Zucker und etwa organische Säuren enthalten, zugesetzt, so kann auch ein Teil des Zuckers in Form von Glukose bezw. Invertzucker vorhanden sein.

Zur Bestimmung der Zuckerarten stellt man eine 1 %-ige Lösung her, also wenn 10 % Extrakt vorhanden sind, wägt man 10 g Likör ab, verdünnt diese auf 100 ccm und fällt hiervon zur Bestimmung der Glukose oder des Invertzuckers 25 ccm mit Fehlingscher Lösung nach Allihn-Meißl (S. 230).

Ferner werden etwa 9 g mit 70 ccm Wasser und 10 ccm $^1/_5$ Normal-Salzsäure (von 1,0035 spezifischem Gewicht, enthaltend 0,729 g HCl) versetzt, 30 Minuten im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt. Hiervon dienen ebenfalls 25 ccm wie vorhin zur Bestimmung des Invertzuckers nach Allihn-Meißl (S. 230).

Von dem gefundenen Gehalt wird die fertig gebildete Menge Invertzucker abgezogen, der Rest mit 0,95 multipliziert und so die Menge Saccharose erhalten.

Enthält der Likör weder Invertzucker noch Glukose und Dextrin, so kann die Saccharose auch durch Polarisation bestimmt werden. Man wägt alsdann für die Polarisationsapparate mit Zuckerskala die Normalgewichtsmengen (S. 598), also z. B. für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat 26,048 g in 100 ccm Lösung ab und polarisiert im 200 mm-Rohr; die Drehungsgrade drücken direkt die Gewichtsprozente Zucker in der angewendeten Substanz aus. Bei den Halbschattenapparaten mit Kreisgradteilung multipliziert man die Drehungsgrade mit 0,75, um die g Zucker in 100 ccm Likör zu erhalten.

Farblose Liköre werden direkt polarisiert, gefärbte dagegen vorher mit etwas gereinigter Tierkohle oder Tonerdebrei entfärbt (vergl. S. 602 u. 603) oder auch bei Gegenwart von Anilinfarbstoffen vorher mit Äther ausgeschüttelt.

Über die polarimetrische Bestimmung der Saccharose neben Invertzucker nach dem Clergetschen Verfahren vergl. S. 606.

Die etwa neben Zucker vorhandene Menge Pflanzenextrakt ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtextrakt — Saccharose (+ Invertzucker).

15. Bestimmung der Farbstoffe. Zu den erlaubten Farben gehören:

für rot: Kochenille, Karmin, Krapprot (Saft von roten Rüben und Kirschen),
„ gelb: Safran, Saflor, Kurkuma (Ringelblumen, Gelbbeeren),
„ blau: Indigolösung, Lackmus, Saftblau,
„ grün: Mischungen der gelben mit blauen Farben,
„ violett: Mischungen der blauen und roten Farben,
„ braun: Zuckercouleur bezw. Karamel und Lakritzensaft.

Am häufigsten findet zum Färben der Branntweine, um ihnen äußerlich das Kennzeichen einer alten abgelagerten Ware zu geben, die Zuckercouleur oder Karamel Verwendung.

Da Karamel, wenn er aus Rohrzucker hergestellt ist, noch immer unzerstörte Saccharose enthält, so kann man, wenn nur wenig Extrakt vorhanden ist, eine größere Menge des Branntweins usw. auf dem Wasserbade einengen und den Rückstand nach dem Invertieren und Entfärben mit Fehlingscher Lösung auf Zucker prüfen.

Oder man versetzt nach Amthor die alkoholische Flüssigkeit mit Paraldehyd (auf 10 ccm der Flüssigkeit 30—50 ccm Paraldehyd) und mit so viel Alkohol, daß die Flüssigkeiten sich mischen; nach 24 Stunden hat sich das Karamel als bräunliche Masse ausgeschieden; man löst den Niederschlag in Wasser, engt auf dem Wasserbade ein, filtriert und prüft das Filtrat durch Zusatz von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natrium auf Zucker. Bei Gegenwart desselben entsteht ein gelber Niederschlag bezw. eine gelbe bis rötliche Färbung. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure wieder in Flocken gefällt.

Wenn die braungelbe Färbung eines Branntweines von Holzfarbstoff (Gerbsäure) durch längeres Lagern in hölzernen Fässern herrührt, so erzeugt Eisenchloridlösung eine schwarzgrünliche Färbung.

Man verdampft unter Zusatz von Sand zur Trockne und zieht den Rückstand mit Äther oder Amylalkohol aus. Eine rote Färbung kann von Fuchsin, Orseille usw. herrühren (vergl. unter „Wein"); eine gelbe Färbung von Kurkuma, Safran oder Pikrinsäure usw. (vergl. „Butter" S. 562 u. ff.).

Für die Liköre werden meistens Anilinfarben zum Färben verwendet. Über den Nachweis derselben vergl. unter „Wein".

16. Nachweis der Bitterstoffe. Für die Bereitung der bitteren Liköre werden mitunter schädliche Bitterstoffe wie Aloe, Gummigutti, Lärchenschwamm, Sennesblätter, Rhabarber usw. verwendet; unter diesen dürfte Aloe die meiste Verwendung finden. Aloe gibt an Petroleumäther nichts, an Benzol und Chloroform aloetinartige Körper, an Amylalkohol dagegen Aloin ab.

Man kann daher den bitteren Likör zur Sirupkonsistenz verdampfen und wiederholt mit farblosem Benzin (von 80° Siedepunkt) ausschütteln; hierdurch werden, falls sie vorhanden sind, gelöst Absynthin, Colchicin und Colocynthin. Man teilt den Benzinauszug in 2 Teile; den einen versetzt man mit Salpetersäure von 1,33—1,40 spezifischem Gewicht, eine Violettfärbung deutet auf Colchicin; zu dem anderen setzt man konzentrierte Schwefelsäure, welche bei Gegenwart von Colocynthin und Absynthin rot bezw. violett gefärbt wird. Da Colocynthin nur schwer in Benzin löslich ist, so kann man den ursprünglichen Rückstand auch mit Chloroform ausschütteln und mit dem Rückstand hiervon die Prüfung vornehmen.

Der Rückstand vom Benzinauszuge wird nach dem Befreien von Benzin mit Amylalkohol ausgezogen; dieser Auszug soll nicht bitter schmecken und farblos sein. Hinterläßt er beim Verdampfen auf einem Uhrglase feine, weiße kristallinische Ausscheidungen, so läßt dieses auf Pikrotoxin schließen; bei Gegenwart von Aloe bleibt eine unkristallinische, gelbe, safranartige Masse zurück. Dieselbe zeigt den eigenartigen Aloegeschmack, gibt mit Brom-Bromkalium, basischem Bleiacetat, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gerbsäure Niederschläge — letzterer Niederschlag ist im Überschuß der Gerbsäure löslich —, reduziert alkalische Kupferlösung und Goldlösung beim Erwärmen; wird ein Teil des Rückstandes mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, letztere auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt eine Masse, welche, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, eine blutrote Färbung annimmt.

Wenn der Rückstand von der Amylalkoholausschüttelung mit Äther ausgezogen wird, so können weiter in Lösung gehen: Absynthin, Quassiin, Menyanthin und Gentipikrin, von denen die ersten drei ammoniakalische Silberlösung, alkalische Kupferlösung reduzieren sowie mit Brom-Bromkalium, Jod-Jodkalium, Gerbsäure usw. schwache Trübungen bezw. Niederschläge geben.

Gummigutti löst sich leicht in Chloroform; verdampft man letzteres, so bleibt das Harz als gelbrotes Pulver zurück. Dasselbe ist in Ammoniak und Natrium-

karbonatlösung mit gelbroter Farbe löslich und wird daraus durch verdünnte Säuren als blaßgelber Niederschlag gefällt. Das Gummiguttiharz ist ferner in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden (dieses Verhalten ist einigermaßen kennzeichnend).

Nach Dragendorff kann man die verschiedenen Bitterstoffe auch dadurch trennen, daß man die Lösungen entweder mit basischem oder neutralem Bleiacetat fällt und die Fällungen entweder im angesäuerten oder ammoniakalischen Zustande mit Petroleumäther ausschüttelt. So werden die Bitterstoffe der Aloe und Gentiana teilweise durch basisches Bleiacetat gefällt, nicht aber durch neutrales Bleiacetat usw.

Bezüglich weiterer Trennungsverfahren sei auf G. Dragendorff: Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen bezw. Ermittelung von Giften verwiesen.

17. Nachweis von Metallen. Bei der Destillation des Alkohols kann der Weingeist bezw. Branntwein aus den Kühlschlangen leicht Kupfer aufnehmen; diese Menge wird umso größer sein, je mehr Säure ein Gärungserzeugnis enthält; J. Neßler und M. Barth (vergl. S. 689) fanden z. B. in 41 Sorten Kirschwasser zwischen 0—9 mg (in einem Falle sogar 18 mg) Kupfer für 1 l. Die Nachweisung nnd Bestimmung erfolgt nach bekannten Verfahren. J. Neßler und M. Barth haben das Kupfer in den Kirschwassern kolorimetrisch bestimmt, indem sie dieselben mit einer geringen Menge einer sehr verdünnten Ferrocyankaliumlösung versetzten und die Stärke der rötlichen Färbung mit der verglichen, welche in den gleichen Flüssigkeitsmengen mit 2, 5, 7 und mehr mg Kupfergehalt für 1 l entstanden. Geringere Mengen Kupfer als 2 mg im Liter sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Vorhandensein von Spuren von Blausäure noch bis zu weniger als 0,5 mg im Liter nachweisbar.

18. Anhaltspunkte zur Beurteilung der Branntweine. Bei der Beurteilung der Echtheit und Reinheit eines Branntweines ist in erster Linie zu beachten, daß zwar in vielen Fällen die chemische Untersuchung wertvolle Anhaltspunkte für die Begutachtung bietet, daß aber in den meisten Fällen für die Entscheidung der Frage, ob das Getränk echt und rein ist, die Prüfung des Geruches und Geschmackes seitens wirklich sachverständiger Fachleute eine sicherere Grundlage bietet, als die chemische Untersuchung.

Im einzelnen sei noch folgendes bemerkt:

1. die gewöhnlichen Trinkbranntweine, wozu man die Branntweine aus Roggen und anderen Getreidearten, aus Kartoffeln (auch Industriespiritus genannt) und aus Zuckerrübenmelasse rechnet, enthalten zwischen 25—45 Volumprozente Alkohol und nur Spuren bis wenig Abdampfrückstand. Mit der Einführung der Spiritussteuer sind diese Art Branntweine immer mehr im Gehalt heruntergegangen; wenngleich dieses mit Rücksicht auf die schädliche Wirkung des Branntweingenusses nur gewünscht werden kann, so ist es doch zweckmäßig, für dieselben, solange sie noch eine Handelsware bilden, einen bestimmten niedrigsten Alkoholgehalt zu fordern. Doppelbranntweine sind etwas sorgfältiger gereinigte Branntweine mit höherem Alkoholgehalt. Mit Unrecht wird die schädliche Wirkung der Trinkbranntweine vorwiegend ihrem Gehalt an Fuselöl zugeschrieben; die beliebteren Kornbranntweine enthalten aber durchweg mehr Fuselöl als die gut rektifizierten Kartoffelbranntweine. Immerhin ist ein hoher Fuselölgehalt (vergl. S. 680) ebenso wie ein hoher Aldehydgehalt zu beanstanden.

Ebenso sind Branntweine, die zur Vortäuschung eines höheren Alkoholgehaltes mit Mineralsäuren (Schwefelsäure) oder scharf schmeckenden Pflanzenstoffen[1] (Auszügen von Pfeffer, Paprika, Paradieskörnern usw.) versetzt sind, zu beanstanden.

[1]) Auf das Vorhandensein von scharf schmeckenden Pflanzenstoffen prüft man in der Weise, daß man die Branntweine in Schalen auf dem Wasserbade eindampft und den

Der Gehalt an freien Säuren und Estern pflegt bei den gewöhnlichen Trinkbranntweinen nur gering zu sein.

Die Beschaffenheit des zur Verdünnung verwendeten Wassers läßt sich aus dem Gehalt an Chloriden und Nitraten ermessen (vergl. unter Wasser); bei der Prüfung auf Ammoniak — unter Umständen aus dem Wasser herrührend — ist zu berücksichtigen, daß die alkoholischen Getränke an sich eine sehr geringe Menge von Basen enthalten.

2. Verwickelter liegen die Verhältnisse bei den „Edelbranntweinen". Unter diesem Namen faßt man alle die Branntweine zusammen, die ausschließlich für Genußzwecke hergestellt werden und in ungereinigtem Zustande in den Handel und zum Genuß gelangen.

Zu denselben werden gerechnet: Kognak, Rum, Arrak, die Branntweine aus Obst und Beerenobst, insbesondere Kirsch- und Zwetschenbranntweine, die Branntweine aus Trestern und Hefen von Weinen aller Art.

Bei den Edelbranntweinen ist zu unterscheiden, ob es sich um einfache oder um verarbeitete Destillate handelt, d. h. ob sie direkt genußfähig sind oder für den Genuß noch einer besonderen Verarbeitung unterliegen. Im ersteren Falle enthalten die Edelbranntweine nur Spuren oder nur wenig Extrakt und Mineralstoffe, die entweder bei der Destillation mit übergerissen oder beim Lagern aus der Faßwandung aufgenommen werden. Ist der Alkoholgehalt sehr hoch, was namentlich dann der Fall sein wird, wenn das erste Destillat, der Rauh- oder Rohbrand, nochmals destilliert wird, so pflegt man ihn durch Wasserzusatz auf Trinkstärke herabzusetzen; hiergegen ist nichts einzuwenden, wenn aus dem gleichzeitig niedrigen Preise ermessen werden kann, daß man keine Originalware (z. B. wie bei Rum, Arrak, Kirschwasser usw.) vor sich hat. Auch gegen die aus der Faßwandung herrührenden natürlichen Stoffe (besonders Farbstoffe) ist nichts zu erinnern; im Gegenteil bedingen diese Stoffe, zumal bei der Lagerung durchweg noch andere vorteilhafte Veränderungen (Oxydation und Bildung ätherischer Verbindungen) im Branntwein vor sich gehen, eine bessere Beschaffenheit der Getränke. Für die Beurteilung der künstlichen Färbung dieser Branntweine, auch mit an sich unschädlichen Farbstoffen (wie Zuckercouleur) ist stets zu berücksichtigen, ob dadurch eine bessere Beschaffenheit vorgetäuscht werden soll.[1]) Eine solche Vortäuschung liegt z. B. vor, wenn der Branntwein (besonders frisch destillierter) durch Wasser gestreckt und gleichzeitig aufgefärbt wird, um ihm das Aussehen eines lange gelagerten und vollhaltigen Originalerzeugnisses zu erteilen. Schädliche Farbstoffe zur Auffärbung sind selbstverständlich unzulässig.

Anders liegen die Verhältnisse bei denjenigen Edelbranntweinen, deren Destillate für den Genuß noch besondere Zusätze erhalten. Dieses ist besonders bei dem Kognak der Fall. Demselben werden jetzt ganz allgemein Süßweine (Samos, Sherry, Portwein, Tokayer), Zuckersirup, Tee-, Rosinenauszüge u. dergl. zugesetzt, um ihm den scharfen Geschmack zu nehmen und früher genußfähig zu machen; auch wird er meistens mit gebranntem Zucker gefärbt. Diese Zusätze sollten indes wenigstens eine gewisse Grenze haben. Der Verband öffentlicher Chemiker[2]) hat darüber z. B. folgendes vereinbart:

„Kognak darf nicht mehr als 2 g Zucker, als Invertzucker bestimmt, und nicht mehr als 1,5 g zuckerfreies Extrakt in 100 ccm enthalten. Der Zusatz von Glyzerin zum Kognak als Süßungsmittel ist nicht gestattet. Als Farbstoff ist zulässig, was durch die natürliche Faßlagerung und durch Zusatz von gebranntem Zucker in den Kognak gelangt." Unter „französischem Kognak" oder unter den diesem Begriff entsprechenden Bezeichnungen soll nur ein aus Frankreich eingeführter und im Originalzustande belassener Kognak zu verstehen sein. Aus dem Grunde dürfen Getränke, die zwar aus Weinen, aber nicht aus dem bekannten französischen Kognak-Wein, sondern minderwertigen Weinen ge-

---

Rückstand auf Geschmack prüft. Der Rückstand darf nicht scharf oder bitter schmecken — selbstverständlich sind die bitteren Liköre hiervon ausgenommen —. Auf freie Mineralsäuren prüft man wie bei Essig.

[1]) Jamaika- und Demarara-Rum pflegen gefärbt zu werden, der Kuba-Rum bleibt meistens ungefärbt.

[2]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1901, 7, 393.

wonnen sind, nicht als „echte“ oder gar „französische Kognaks“ verkauft oder feilgehalten werden.

Das Verschneiden bezw. Verlängern von Kognak (auch Rum, Arrak und allen Edelbranntweinen) mit Sprit, sei es mit oder ohne Zusatz von künstlichen Essenzen, ist ohne Angabe dieser Behandlung selbstverständlich als Verfälschung anzusehen. Auch dürfen künstliche Gemische von Sprit mit Essenzen nur als Façon- oder Kunst-Kognak (Façon- oder Kunst-Rum bezw. -Arrak) verkauft und feilgehalten werden. Selbstverständlich muß auch die Bezeichnung der übrigen Edelbranntweine den verwendeten Rohstoffen entsprechen. Wenn man den Kognak nach den vorstehenden Ausführungen als ein Erzeugnis der Weindestillation bezeichnen kann, versteht man unter Trester- und Hefen-Branntwein die durch Vergären der Weintrester (mit und ohne Zusatz von Zucker) und durch Destillation bezw. die durch Destillation der Weinhefe gewonnenen Erzeugnisse.

Zwetschen-Branntwein (Slivowitz oder Slibowitz) ist ein Erzeugnis aus vergorenen Zwetschen, Kirsch-Branntwein ein solches aus vergorenen Kirschen.

Der Rum wird hauptsächlich in Westindien durch Destillation der vergorenen Zuckerrohrmelasse und Zuckerrohrrückstände, der Arrak entweder aus Reis (Java) oder aus dem Saft der Blütenkolben der Kokospalme durch Vergärung und Destillation gewonnen.

Zum Nachweise der Echtheit dieser Getränke sind verschiedene Vorschläge gemacht worden:

a) Das Vorhandensein oder Fehlen bestimmter Bestandteile betreffend. Nach H. Struve[1]) soll z. B. ein Kognak, der Cholin enthält, ein Kunsterzeugnis sein; da aber dem echten Kognak häufig Süßwein zugesetzt wird, so ist diese Annahme nicht richtig.[2]) Von anderer Seite ist behauptet, daß das Fehlen von Furfurol in einem Kognak auf ein Kunsterzeugnis hinweise. Das Furfurol ensteht in den Edelbranntweinen erst bei der Destillation durch Überhitzen — vorwiegend über freier Flamme — aus gewissen nicht flüchtigen Maischebestandteilen und findet sich hauptsächlich im Nachlaufe, ganz gleichgültig, aus welchen Rohstoffen die Maische hergestellt wurde. Es findet sich recht häufig im Kognak und anderen Edelbranntweinen, aber es fehlt auch nicht selten[3]) darin, weshalb daher auch diese Annahme unhaltbar ist.

Vom echten Rum ist behauptet, daß das Vorkommen von freier Ameisensäure auf ein Kunsterzeugnis schließen lasse; da aber nach vielen Untersuchungen echter Rum ebenfalls freie Ameisensäure enthält und davon frei sein kann, so ist daher weder aus der An- noch Abwesenheit freier Ameisensäure im Rum ein Schluß auf seine Echt- oder Unechtheit zu ziehen.

b) Der Gehalt an Nebenbestandteilen der Gärung und Destillation, an den sog. alkoholischen Verunreinigungen z. B. Säuren, Säureestern, höheren Alkoholen, Aldehyden insgesamt, Furfurol und Basen betreffend. Die Basen und Furfurol läßt man in der Regel unberücksichtigt, da ihre Menge meistens sehr gering ist.

Von diesen Bestandteilen bilden sich die Säuren der Menge nach vorwiegend bei der Gärung der Maischen, und von ihrer Menge ist auch die der Ester abhängig; aber nicht immer entspricht eine große Menge Säure einer großen Menge Ester und umgekehrt. Kranke und fehlerhafte Weine liefern durchweg Destillate mit hohem Gehalt an flüchtigen Säuren. Auch die Ester bilden sich anscheinend vorwiegend in der Maische und ist das Verhältnis zwischen Säure und Estern hauptsächlich von der Destillation abhängig. Der Acetaldehyd entsteht ohne Zweifel durch Oxydation aus dem Äthylalkohol. Über die Entstehungsweise sonstiger Aldehyde und der höheren Alkohole ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. Die höheren Alkohole und Aldehyde werden von den Ärzten für besonders

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1902, **41**, 284.

2) Vergl. auch M. Mansfeld, 14. Jahresbericht der Unters.-Anstalt des allgem. österr. Apoth.-Vereins für 1901, S. 4.

3) Vergl. W. Lenz, ferner Th. Wetzke, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1899, **5**, 258; 1900, **6**, 399 und 1901, **7**, 11.

schädlich gehalten, während sie von den Branntwein-Erzeugern bezw. -Genießern als besonders eigenartig und wertvoll für die einzelnen Edelbranntweine angesehen werden.

Über die Bedeutung dieser Verunreinigungen in den Branntweinen für die Beurteilung äußert sich K. Windisch[1]) wie folgt:

„Die Summe dieser alkoholischen Verunreinigungen, ausgedrückt in Milligramm und berechnet auf 100 ccm wasserfreien Alkohols, wird der Verunreinigungskoeffizient genannt. F. Lusson,[2]) der die mit dem Altern der Edelbranntweine verknüpften Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung untersuchte, bezeichnete den Gehalt der gesamten Verunreinigungen an Aldehyden und Säuren (in Prozenten ausgedrückt) als Oxydationskoeffizient; nur die Aldehyde und die Säuren sollen beim Lagern der Branntweine eine Änderung erleiden, die übrigen Nebenbestandteile aber nicht.

Bezüglich dieser alkoholischen Verunreinigungen wurden folgende Grenzzahlen aufgestellt:

α) Nach Ch. Girard und seinen Mitarbeitern X. Rocques, E. Mohler, L. Cuniasse und Saglier[3]) beträgt der Verunreinigungskoeffizient bei dem eigentlichen Kognak, d. h. dem in der Charente (im Bezirk Cognac) gewonnenen reinen Weinbranntwein niemals weniger als 300 mg, nach F. Lusson nicht weniger als 340 mg.

β) Nach X. Rocques[4]) und anderen enthalten die reinen Weindestillate der Charente etwa gleich viel höhere Alkohole und Ester.

γ) Der Oxydationskoeffizient der Edelbranntweine, d. h. der Gehalt an Aldehyden und Säuren in 100 Teilen der gesamten Verunreinigungen, ist nach F. Lusson[5]) abhängig von dem Alter der Branntweine; er beträgt bei ganz jungen Branntweinen 10, bei 40 Jahren alten bis 36.

δ) C. Amthor und J. Zink[6]) fordern bei reinen Kirsch- und Zwetschenbranntweinen mindestens 0,01 g Säure in 100 ccm und eine Esterzahl von 8. Als Esterzahl wird die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Lauge bezeichnet, die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Branntwein erforderlich ist; der Esterzahl 8 entsprechen etwa 0,07 g Essigsäureäthylester (Äthylacetat, Essigäther) in 100 ccm Branntwein.

Mit welcher Vorsicht jedoch solche Grenzzahlen aufzufassen sind und wie leicht eine Verallgemeinerung derselben zu falschen Schlußfolgerungen führen kann, ergibt sich aus einer Arbeit von H. Mastbaum,[7]) der 20 reine spanische Weindestillate mit folgenden Ergebnissen untersuchte: 1. Der Verunreinigungskoeffizient sckwankte von 148,4—977,2 mg; bei 5 von 20 Proben war er kleiner als 300 mg. 2. Das Verhältnis der Ester zu den höheren Alkoholen schwankte von 9 : 1 bis zu $^1/_3$: 1, also innerhalb sehr weiter Grenzen. 3. Der Oxydationskoeffizient nach Lusson schwankte ebenfalls innerhalb weiter Grenzen; er betrug 5,1—52,9. Da alle Branntweine nur ein oder zwei Jahre alt waren, läßt sich irgend ein Zusammenhang zwischen dem Alter der Branntweine und der Höhe des Oxydationskoeffizienten nicht erkennen.

M. Mansfeld[8]) schließt aus seinen Versuchen, daß die Edelbranntweine meist mehr höhere Alkohle als Ester haben. G. Kaliandjeff[9]) fand bei jungen Branntweinen den Oxydationskoeffizienten zu 29,9—55,1, also viel höher als Lusson. Vergleicht man die in der Literatur vorliegenden Untersuchungen von Weinbranntweinen, so findet man einerseits einige, die die Grenzzahlen der französischen Chemiker nicht erreichen, also eines Zusatzes von Sprit verdächtig wären, andererseits zahlreiche Branntweine, deren Gehalt

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 465.

[2]) Compt. rend. 1897, **124**, 829.

[3]) Ch. Girard und L. Cuniasse, Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux. Paris 1899. Masson et Cie.

[4]) Bull. soc. chim. 1888 [2], **50**, 157.

[5]) Compt. rend. 1897, **124**, 829; Annal. chim. analyt. 1897, **2**, 308.

[6]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1897, **4**, 362.

[7]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 97.

[8]) Österr. Chem.-Ztg. 1898, **1**, 166.

[9]) Ebenda, 1901, **4**, 57.

an Verunreinigungen weit über den Grenzzahlen liegt; diese Branntweine würden einen erheblichen Zusatz von Sprit vertragen, ohne daß sie unter die Grenzzahlen kämen. Auch das Verhältnis der höheren Alkohole zu den Estern schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Es ist hiernach nicht zulässig, die Grenzzahlen, die für die Weinbranntweine des Bezirks Cognac gelten, ohne weiteres auf Weinbranntweine anderen Ursprungs oder auf andere Edelbranntweine zu übertragen."

Auch ist es unzulässig, so verschiedenartige Stoffe, wie die genannten Verunreinigungen, zusammenzuzählen und aus der Summe derselben das Urteil abzuleiten.

„Immer wird man prüfen müssen, woraus sich diese Summe zusammensetzt, welche Faktoren dabei vorwiegen, welche mehr zurücktreten. Namentlich gilt dies, worauf schon Franz Freyer[1]) hingewiesen hat, von den Säuren der Branntweine. Deren Menge schwankt ganz besonders stark, und vielfach findet man bei Branntweinen mit einem sehr hohen Verunreinigungskoeffizienten, daß sie abnorm hohe Mengen von Säure enthalten. Freyer schlägt daher vor, auf den Säuregehalt Rücksicht zu nehmen und einen 100 mg in 100 ccm absolutem Alkohol überschreitenden Betrag nicht dem Verunreinigungskoeffizienten zuzuzählen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Estern, die in Branntweinen aus essigstichigen Maischen im Übermaß vorhanden sein können; dies kommt aber doch seltener vor als bei den Säuren.

Wenn hiernach auch vor der schablonenhaften Anwendung der von den französischen Chemikern aufgestellten Grenzzahlen für den Verunreinigungskoeffizienten gewarnt werden muß, so kann andererseits zugegeben werden, daß es nicht selten möglich ist, durch eine eingehende Untersuchung festzustellen, daß ein Branntwein wahrscheinlich kein reines Destillat ist. Der Hauptwert ist dabei auf die Bestimmung der Ester und namentlich der höheren Alkohole zu legen. In der Regel handelt es sich bei Edelbranntweinen des Handels, die nicht aus reinen Destillaten bestehen, entweder um Verschnitte mit reinem Sprit oder um Zusätze von künstlichen Essenzen, die nur selten reich an Estern sind. Durch den Verschnitt mit Feinsprit, der nur Spuren von Estern und in der Regel kein Fuselöl enthält, werden alle Verunreinigungen der Destillate in ihrer Menge herabgesetzt.

Ähnliches gilt auch von der Mehrzahl der aus Feinsprit und Essenzen hergestellten künstlichen Edelbranntweine. Von Ed. Polenske[2]) ist eine große Anzahl von Branntwein-Essenzen, -Schärfen, -Verstärkungsmitteln usw. untersucht worden. Die dabei gewonnenen Zahlen lehren, daß nur wenige dieser Essenzen reich an Estern sind; die meisten enthalten sogar überraschend wenig Ester, besonders in Anbetracht des Umstandes, daß in der Regel auf 100 l des fertigen Branntweins nicht mehr als höchstens 1 l, oft noch weniger, Essenz verwendet wird. Allerdings findet man zuweilen auch Essenzen mit hohem Estergehalte, wie z. B. die von A. Scala[3]) untersuchten Rumessenzen mit 7—27 Volumprozent Estern. Große Mengen höherer Alkohole enthalten fast nur die Essenzen, die zur Herstellung von künstlichem Kornbranntwein dienen; wahrscheinlich enthalten die Essenzen wirkliches Kornfuselöl, das bei der Rektifikation des Kornbranntweins gewonnen wird.

Dementsprechend sind die bisher untersuchten Kunst- oder Façon-Edelbranntweine meist arm an Säuren, Estern und höheren Alkoholen."[4])

3. Eine Sonderstellung unter den Edelbranntweinen nehmen nach K. Windisch die Kirsch- und Zwetschenbranntweine, sowie die übrigen aus Steinobst hergestellten Branntweine insofern ein, als sie Blausäure und Benzaldehyd bezw. die Verbindung beider, Benzaldehydcyanhydrin, sowie meist Benzoesäureäther enthalten. Diese Besonderheit ist natürlich ebenfalls zur analytischen Bewertung herangezogen worden. Aber auch hier ist die höchste Vorsicht am Platze. Diese Branntweine enthalten nur dann erhebliche

[1]) Zeitschr. landw. Versuchswesen in Österreich 1902, **5**, 1266.

[2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1890, **6**, 294 u. 518; 1894, **9**, 135; 1895, **10**, 505; 1897, **13**, 301; 1898, **14**, 684.

[3]) Il Rhum e le sue falsificazioni. Ricerche di Alberto Scala. Roma 1890.

[4]) Vergl. E. Mohler, Compt. rend. 1891, **112**, 53, und M. Mansfeld, Zeitschr. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1894, **8**, 306; 1895, **9**, 318; 1896, **10**, 319; Jahresberichte der Unters.-Anstalt des allgem. österr. Apoth.-Vereins 1897—1900.

Mengen der genannten Bestandteile, wenn in der gärenden Maische die Steine der Früchte zugegen sind. Weiter hat K. Windisch (l. c.) festgestellt, daß die Blausäure in diesen Branntweinen langsam verschwindet; es könnte also der Fall vorkommen, daß ein nur wenig Blausäure enthaltender Branntwein schließlich ganz blausäurefrei wird. Die Blausäure in den Branntweinen verdankt nur dem Umstande ihre relative Beständigkeit, daß sie nicht frei, sondern an Benzaldehyd gebunden ist. Der Nachweis und die Bestimmung der Blausäure und des Benzaldehyds verlieren dadurch jede Bedeutung, daß in dem Bittermandelwasser und dem Kirschlorbeerwasser sowie in den entsprechenden Ölen jederzeit erhältliche Präparate zur Hand sind, die Blausäure und Benzaldehyd enthalten und den Branntweinen zugesetzt werden können. Die Gegenwart von Blausäure und Benzaldehyd in einem Branntwein ist daher keineswegs ein Beweis dafür, daß derselbe aus Steinobst hergestellt ist.

C. Essig.

Unter Essig versteht man ein durch die sog. Essiggärung aus alkoholischen Flüssigkeiten oder durch Verdünnung von Essigsprit mit Wasser gewonnenes Genuß- und Frischhaltungsmittel.[1])

Man unterscheidet je nach dem verwendeten Rohstoff folgende Essigsorten:

Branntweinessig (Spritessig, Essigsprit), Wein-, Obst-, Obstwein-, Bier-, Malz-, Stärkezucker- und Honigessig.

Man begegnet im Handel jetzt auch vielfach der Essigessenz (aus den Erzeugnissen der trocknen Destillation des Holzes hergestellt), sowie dem daraus durch Verdünnung gewonnenen Essig, der den ersteren Sorten gegenüber als „Kunstessig" aufzufassen ist.

Der Kräuteressig wird durch Ausziehen von Kräutern mit den Essigsorten gewonnen.

Als Verfälschungen des Essigs kommen vor:

Wasserzusatz, Mineralsäuren (von organischen Säuren auch Oxalsäure, Weinsäure), scharf schmeckende Stoffe pflanzlicher Natur, ferner Vermischen gesuchter und teuerer Sorten, wie Weinessig mit Essigsprit oder Vertrieb des letzteren als Weinessig usw.

Als zufällige Beimengungen sind zu nennen: Giftige Metalle (Kupfer, Blei, Zink).

Als krankhafte Erscheinungen treten Pilzbildungen, das Kahmigwerden und sehr häufig in den durch Gärung gewonnenen Essigsorten die sog. Essigälchen (Anguillula oxophila) auf.

Für die Untersuchung des Essigs ist etwa $^1/_2$ l erforderlich, welches zweckmäßig in einer mit Korkstöpsel verschlossenen Flasche versandt und aufbewahrt wird.

Die Bestandteile des Essigs sollen in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden, d. h. es ist anzugeben, wie viel Gramm der einzelnen Bestandteile in 100 g Essig enthalten sind.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts. Wie üblich durch das Pyknometer oder die Westphalsche Wage (vergl. S. 449). Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ist für die Beurteiluug des Essigs von keinem Belang.

2. Bestimmung des Extrakts und der Mineralstoffe. Durch Eindampfen von 100 ccm Essig, Trocknen bezw. Glühen des Rückstandes wie bei Spiritus und Wein.

[1]) Vergl. Vereinbarungen der vom Kaiserl. Gesundheitsamte einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker, Heft II. Berlin 1899, 79.

Nur Obst-, Bier- und Weinessig enthalten nennenswerte Mengen Extrakt und Mineralstoffe; der Branntweinessig ist fast frei davon.

Die Mineralstoffe werden wie üblich auf Phosphorsäure, Kali und Kalk untersucht.

3. Bestimmung des Essigsäuregehalts. 10 ccm Essig werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit Normal-Alkali (oder besser mit Normal-Ammoniak) in üblicher Weise titriert.

1 ccm Normal-Alkali = 0,060 g Essigsäure. Oder 1 Gewichtsteil Schwefelsäure = 1,5 Gewichtsteile Essigsäure.

Zur Umrechnung der auf solche Weise gefundenen g Essigsäure in 100 ccm auf Gewichtsprozente muß man das spezifische Gewicht des Essigs kennen; ist dasselbe = s und die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normal-Alkali = n, so findet man bei Anwendung von 10 ccm Essig die Gewichtsprozente = p nach der Formel:

$$p = 0{,}6 \cdot \frac{n}{s},$$

oder man dividiert die für 100 ccm Essig gefundene Menge Essigsäure durch das spezifische Gewicht des Essigs.

Bei stark gefärbten Essigen muß man die Titration nach dem Tüpfelverfahren mit Lackmus- (oder auch Kongorot-[1])) Papier ausführen. Auch kann man nach R. Fresenius, zumal wenn gleichzeitig empyreumatische Stoffe und freie Mineralsäuren vorhanden sind, abgemessene Mengen Essig, dessen spezifisches Gewicht bekannt ist, mit Kalium- oder Natriumkarbonat oder Barytwasser neutralisieren, im Wasserbade unter Zusatz von Phosphorsäure und unter Einleiten von Wasserdampf destillieren, das Destillat in einer genügenden abgemessenen Menge Normal-Alkali auffangen und den Überschuß des letzteren zurücktitrieren.

Alex. Müller hat vorgeschlagen, bei stark gefärbten Essigen eine abgewogene Menge in einen Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Pfropfen — durch dessen eine Öffnung eine Trichterröhre bis auf den Boden und durch dessen andere Öffnung ein knieförmiges, gebogenes Ableitungsrohr zu einem vorgelegten Kühler führt — zu bringen, reinste Chlorammonium-Lösung zuzugeben, alsdann zu erwärmen, indem man durch das Trichterrohr eine abgemessene Menge Normal-Alkali einfließen läßt. Es wird eine dem von der vorhandenen Menge Essigsäure nicht gebundenen Normal-Alkali äquivalente Menge Ammoniak frei, welche durch Titration des Destillats bestimmt werden kann.

Fernere Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure bestehen darin, daß man in einem Kohlensäure-Bestimmungsapparat die Menge der von einer gewogenen Menge Essig aus Alkalikarbonaten ausgetriebenen Kohlensäure quantitativ feststellt und hieraus den Gehalt an Essigsäure berechnet (1 g Kohlensäure = 2,778 g Essigsäure).

Oder man bringt eine abgewogene Menge von Calciumkarbonat mit einer gewogenen Menge Essig zusammen, erwärmt, filtriert und wägt den ungelöst gebliebenen Teil des Calciumkarbonats zurück (1 g gelöstes Calciumkarbonat = 1,200 g Essigsäure).

Das Ottosche Acetometer ist eine kalibrierte Röhre, in welche man bis zu einem gewissen Teilstrich Lackmuslösung, sowie ein bestimmtes Volumen des zu prüfenden Essigs gibt, alsdann unter öfterem Umschütteln so viel Normal-Alkali

[1]) Das Kongorot wird von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin hergestellt.

zufließen läßt, bis die rote Farbe eben in Blau übergeht. Dieses Verfahren hat aber kaum Vorzüge vor der gewöhnlichen Titrationsweise.

4. Bestimmung von Alkohol. Zur Bestimmung des Alkohols, welcher durchweg nur in sehr geringen Mengen vorkommt, werden etwa 400 ccm Essig (von bekanntem, spezifischem Gewicht) nach genauer Neutralisation abdestilliert, bis das Destillat 200 ccm beträgt; letzteres unterwirft man nochmals der Destillation, sammelt 100 ccm Destillat, bestimmt hiervon das spezifische Gewicht und liest den entsprechenden Alkoholgehalt aus der Tabelle von Hehner (Tabelle XVII am Schluß) usw. ab; die so gefundene Menge Alkohol muß durch 4 dividiert werden, um die in 400 ccm vorhandene Menge Alkohol zu erhalten usw.

Qualitativ prüft man auf Alkohol, indem man das Destillat mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Teil Jodkalium auf 5—6 Teile Wasser) versetzt, verdünnte Kalilauge zufügt, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, darauf kurze Zeit in heißes Wasser stellt und ruhig erkalten läßt; bei vorhandenem Alkohol bildet sich ein gelber kristallinischer Absatz von Jodoform bezw. bei geringen Mengen nur ein deutlicher Jodoform-Geruch.

5. Prüfung auf Aldehyd. Hierauf prüft man das Destillat nach S. 685.

6. Prüfung auf freie Mineralsäuren.

a) Qualitative Prüfung. Man löst 0,1 g Methylviolett (und zwar B 2 No. 56 von der Farbenfabrik Bayer & Co. in Elberfeld) in 1 l Wasser und setzt zu 20—25 ccm Essig 4—5 Tropfen dieser Lösung zu. Bei Gegenwart von freien Mineralsäuren entsteht bei viel vorhandener Mineralsäure eine grüne Farbe, bei wenig vorhandener Mineralsäure eine blaue Färbung.

Einige Tropfen einer Lösung von Tropäolin 00 erzeugen sofort rote Wolken. Man soll auf diese Weise noch 0,1—0,05 % freie Mineralsäure erkennen können; nötigenfalls ist der Essig vorher zu konzentrieren.

Oder man behandelt nach Föhring den Essig mit einem Stückchen hydratischen Schwefelzinks: bei Anwesenheit von freien Mineralsäuren tritt Schwefelwasserstoffentwickelung auf. Dieses Verfahren soll sich auch zur quantitativen Bestimmung eignen.

Wenn man 50—100 ccm Essig unter Zusatz von etwas Stärke (0,01 g) auf $^1/_5$ eindunstet und dann Jodlösung zusetzt, so tritt bei Gegenwart von freier Mineralsäure (Schwefelsäure) keine Blaufärbung ein, weil die Stärke in Zucker übergeführt ist; tritt dagegen Blaufärbung ein, so ist keine freie Schwefelsäure anzunehmen.

A. Vogel verwendet für den Zweck Kaliumjodidstärkelösung,[1]) welche sich durch geringe Mengen freier Schwefelsäure nicht bläut, wohl aber nach Hinzufügen von etwas Kaliumchlorat (Bildung von HClO). Man übergießt daher etwas Kaliumchlorat mit dem zu prüfenden Essig, erwärmt und setzt obige Kaliumjodidstärkelösung zu; bei Anwesenheit von 0,2 % Schwefelsäure tritt Blau- oder Violettfärbung ein.

Wenn man ferner Essig unter Zusatz von einigen Körnchen Zucker in einer weißen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so hinterbleibt bei Gegenwart von freier Schwefelsäure ein dunkelbrauner bis schwarzer Fleck. J. Neßler wendet mit Zuckerlösung getränkte Papierstreifen an, welche 24 Stunden in dem Essig hängen bleiben, und welche bei Gegenwart von freier Schwefelsäure gebräunte Streifen nach dem Trocknen zeigen.

---

[1]) Zur Bereitung derselben kocht man 3 g Kartoffelstärke mit 250 ccm Wasser, versetzt mit 1 g Kaliumjodid und 0,5 g Natriumkarbonat, verdünnt auf $^1/_2$ l, läßt absitzen hebt vom Bodensatz ab und verwendet die klare Lösung.

b) Quantitative Bestimmung. α) Salzsäure — Salpetersäure kommt wohl kaum vor — 300 bis 500 ccm Essig werden mit vorgelegtem Kühler destilliert und im Destillat die etwa vorhandene Salzsäure mit Silberlösung wie üblich quantitativ bestimmt.

β) Schwefelsäure (und Salzsäure). Nach A. Hilger[1]) werden 20 ccm des fraglichen Essigs nach dem Tüpfelverfahren auf neutralem Lackmuspapier mit Normal-Alkali genau neutralisiert, die neutrale Flüssigkeit bis auf etwa den 10. Teil eingedampft, mit einigen Tropfen der obigen Methylviolettlösung versetzt, bis auf etwa 3—4 ccm mit Wasser verdünnt und heiß mit Normal-Schwefelsäure bis zum Farbenübergange, der sehr scharf eintritt, zersetzt. Die verbrauchte Menge Normal-Schwefelsäure wird vom verbrauchten Normal-Alkali abgezogen und der bleibende Rest an Normal-Alkali auf Schwefelsäure umgerechnet. Es kann auch in der Siedehitze, am besten in einer Porzellanschale gearbeitet werden.

Das Verfahren beruht darauf, daß das Natriumacetat bei 60—70° bezw. bei Siedehitze durch Schwefelsäure vollkommen zersetzt wird. 1 ccm Normal-Alkali = 0,049 g Schwefelsäure (H_2SO_4).

B. Kohnstein[2]) schüttelt 100 ccm des fraglichen Essigs mit frisch ausgeglühtem Magnesiumoxyd, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert und filtriert. Vom Filtrat werden 25—50 ccm in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand bei nicht zu hoher Temperatur geglüht. Essigsaures Magnesium geht hierbei in unlösliches kohlensaures Magnesium über, während schwefelsaures und Chlor-Magnesium (herrührend von freier Schwefelsäure und Salzsäure) bestehen und löslich bleiben. Man löst daher in Wasser, filtriert und bestimmt im Filtrat nach Entfernung von etwa vorhandenem Kalk die Magnesia als Pyrophosphat, zieht von dieser Menge die ursprünglich im Essig vorhandene Magnesia ab und berechnet aus dem Rest die dieser Magnesia entsprechende Menge freie Schwefel- oder Salzsäure.

M. Vizern[3]) macht gegen dieses Verfahren geltend, daß das kohlensaure Magnesium in Wasser nicht unlöslich ist, und schlägt folgendes, allerdings sicherere Verfahren vor:

In etwa 50 ccm des fraglichen Essigs wird die Gesamtmenge Mineralsäure, also Schwefelsäure durch Fällen mit einer salzsauren Chlorbayum-Lösung, Salzsäure nach Neutralisieren mit Alkali und Wiederansäuren mit Salpetersäure durch Silberlösung wie üblich bestimmt. Wenn keine freien Säuren dieser Art vorhanden sind, so entstehen auf diese Weise nur schwache Trübungen. Darauf werden 50 ccm Essig in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und im Glührückstande ebenfalls wie oben die vorhandene Menge Schwefel- oder Salzsäure bestimmt. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Bestimmung gibt die Menge freie Säure, da diese durch Glühen des Rückstandes verflüchtigt werden.

Freie Salpetersäure kann nach S. 145 u. ff. durch Bestimmung derselben im natürlichen Essig und im eingedampften und geglühten Rückstande ermittelt werden.

7. Fremde, freie organische Säuren. Freie Weinsäure[4]) wird wie bei „Wein" bestimmt.

---

[1]) Archiv f. Hygiene, 8, 448.
[2]) Dinglers polyt. Journal 1885, **256**, 128.
[3]) Chem.-Ztg. 1886, **10**, Repertorium S. 83.
[4]) In Weinessig kann unter Umständen auch freie Weinsäure als natürlicher Bestandteil aus dem verwendeten Weine herrühren.

Etwa vorhandene Oxalsäure gibt sich durch Zusatz von Gipslösung zu erkennen und kann durch Filtrieren, Glühen und Wägen des Kalkes quantitativ bestimmt werden. (1 g CaO = 1,286 g Oxalsäure.)

8. Scharfe Pflanzenstoffe. 50 oder 100 ccm Essig werden mit Alkali oder kohlensaurem Alkali genau neutralisiert und eingedampft; der mit Wasser wieder aufgenommene Rückstand darf nicht scharf schmecken oder an Äther keine Bestandteile abgeben, welche einen scharfen Geschmack besitzen. Über den chemischen Nachweis von Bitterstoffen vergl. 693 und unter „Bier".

9. Nachweis von Metallen. Zum Nachweise von Metallen werden 200—500 ccm verdampft, der Rückstand bei farblosen, extraktarmen Sorten direkt mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und in die (nötigenfalls filtrierte) Lösung Schwefelwasserstoff geleitet. Oder man äschert den Trockenrückstand unter Zusatz von etwas Soda und Salpeter ein und verfährt zum Nachweise bezw. zur quantitativen Bestimmung der Metalle nach S. 203. Auf Kupfer kann auch bei farblosen Essigsorten wie bei Branntwein (S. 694) geprüft werden.

10. Nachweis von Farbstoffen. Für die Färbung des Essigs kommen dieselben Farbstoffe wie bei den Spirituosen (S. 692) bezw. dem Wein in Betracht, und werden die Farbstoffe auch wie bei diesen nachgewiesen.

11. Nachweis von Frischhaltungsmitteln. Dem Einmachessig werden mitunter zur Erhöhung der haltbarmachenden Wirkung noch stärker wirkende Frischhaltungsmittel, vorwiegend Salizylsäure, zugesetzt. Dieselbe weist man nach Ausschütteln des Essigs mit Äther wie bei Milch S. 479 nach. Behufs Nachweises der Borsäure wird der Essig alkalisch gemacht, eingedampft, verascht und die Asche wie bei Milch S. 480 auf Borsäure geprüft. Den Formaldehyd kann man direkt im Essig, oder nach vorheriger Destillation wie bei Milch S. 482 nachweisen, wobei zu berücksichtigen ist, daß nach B. Farnsteiner[1]) Essig, der keinen Zusatz von Formaldehyd erhalten hat, ebenfalls eine schwache Formaldehydreaktion geben kann.

12. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten. Die einzelnen Essigsorten lassen sich nur im unvermischten Zustande einigermaßen sicher unterscheiden.

Branntweinessig hat einen rein sauren Geschmack und hinterläßt nur wenig Abdampf- und Glührückstand — letzterer ist von neutraler oder schwach alkalischer Reaktion —.

Wein-, Bier- und Obstessig liefern dagegen mehr oder weniger Abdampfrückstand (0,50—1,50 $^0/_0$) und eine alkalisch reagierende Asche mit mehr oder weniger Kali und Phosphorsäure. Die Asche beträgt selten weniger als 0,25 $^0/_0$.

Der Obst- und Weinessig kann ferner an dem Gehalt von Glyzerin, besonders aber an dem von Äpfelsäure bezw. Weinstein erkannt werden. Zur Bestimmung von Weinstein verdampft man etwa $^1/_2$ l Essig auf 100 ccm ein, setzt nach dem Erkalten ein gleiches Volumen Alkokol zu und läßt eine Zeitlang stehen; der sich alsdann ausscheidende Weinstein wird gesammelt und wie unter „Wein" angegeben ist, bestimmt.

Mitunter enthalten die Weinessige auch freie Weinsäure, welche wie bei „Wein" bestimmt werden kann. Hierbei ist indes zu bemerken, daß dem Branntweinessig zuweilen Weinsäure zugesetzt wird.

Die Obst- (Äpfel- und Birnen-) Essige (Cideressig) lassen sich an ihrem Gehalt an freier Äpfelsäure erkennen. Man dampft eine größere Menge des Essigs ein und fällt mit Bleiacetat, welches bei Gegenwart von Äpfelsäure einen

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, 3, 54.

weißen voluminösen Niederschlag bewirkt. Man kann denselben abfiltrieren, durch Schwefelwasserstoff zerlegen, das Filtrat von Schwefelblei zur Trockne verdampfen, mit Wasser aufnehmen, titrieren, um die Menge Äpfelsäure annähernd quantitativ zu erfahren, oder man erwärmt das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Calciumkarbonat, filtriert und weist das äpfelsaure Calcium mikroskopisch an seiner Kristallform nach.

Bier-, Malz- und Stärkezucker-Essig enthalten durchweg Dextrin, welches durch Vermischen mit gleichviel starkem Spiritus ausgeschieden werden kann.

O. Hehner[1]) will an dem Phosphorsäure-Gehalt der Asche erkennen können, ob Bier- bezw. Malzessig vorliegt. Zunächst läßt sich annähernd der ursprüngliche Trockengehalt der Würze berechnen, indem man zu dem Trockensubstanzgehalt des Essigs die 1,5-fache Menge der gefundenen Essigsäure hinzurechnet — denn 120 Teile Essigsäure entsprechen annähernd 180 Teile Glukose —; diese Menge ist natürlich zu gering, da bei der Essigbereitung sowohl Alkohol als Essigsäure verflüchtigt wird. Wenn man aber auf 100 % Trockensubstanz der ursprünglichen Malzwürze 0,7—0,8 % Phosphorsäure rechnen kann, so müssen 100 % berechnete Trockensubstanz des Essigs (also Extraktgehalt des Essigs + die 1,5-fache Menge Essigsäure desselben) mehr als 0,7—0,8 % oder mindestens diese Menge Phosphorsäure enthalten, was auch durch Untersuchung von 5 Sorten echter Malzessige bestätigt wurde. Essige, welche auf die vorstehend berechnete Menge Trockensubstanz weniger als 0,7 % Phosphorsäure enthalten, können nach Hehner nicht mehr als reine Bier- bezw. Malzessige angesehen werden.

Das aus konzentrierter Essigsäure, der Essigessenz, durch Vermischen mit etwas Essigäther und Aromastoffen und durch Färben mit Zuckercouleur, hergestellte Erzeugnis bezw. der Holzessig hat nur wenig Abdampfrückstand und Asche, kann auch kleine Mengen von Teerbestandteilen (Phenolen, brenzlichen Stoffen usw.) enthalten.

Für die Unterscheidung des Gärungsessigs von dem aus Essigsäure (Essigessenz bezw. Holzessig) hergestellten Erzeugnis kann die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung mit herangezogen werden.

Ferner werden für diese Unterscheidung von F. Rothenbach[2]) folgende Reaktionen angegeben:

50 ccm des zu prüfenden Essigs werden mit 20—30 ccm reinem, alkoholfreiem Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt. Emulsionen beseitigt man durch Zusatz von Wasser und starkes Abkühlen des Gemisches. Die Chloroformschicht wird dann durch ein trocknes Filter filtriert und stark abgekühlt; hierbei tritt eine weißliche Trübung des Chloroforms auf. Auf Zusatz von 2—3 ccm Nitriersäure (hergestellt durch Mischen von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 11 Teilen rauchender Salpetersäure unter Kühlung), die ebenfalls gekühlt ist, bildet sich bei Gegenwart von Gärungsessig zwischen beiden Flüssigkeiten eine deutliche dunkelrote Zone. Nach vorsichtigem Schütteln nimmt die Chloroformschicht eine deutlich rote Färbung an, während die untere Schicht farblos bleibt. Die Färbung ist längere Zeit beständig. Mit Essenzen hergestellte Erzeugnisse geben keine gefärbte Zone. Bei dem Gärungsessig ist die Reaktion um so stärker, je hochprozentiger der Essig ist.

Oder nach einer anderen Vorschrift:

„In ein Reagensglas wird mittels Pipette 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit gebracht, die Flüssigkeit wird hierauf mit 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und 0,2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dann umgeschüttelt und abgekühlt.“

---

[1]) The Analyst 1891, **16**, 81.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 817.

Die auftretenden Erscheinungen sind:

1. Konzentrierte Essigessenz gibt eine blanke dunkelrote Färbung.
2. Mit Wasser verdünnte 1 %-ige Essenz gibt eine blanke, hellgelbe Färbung.
3. Reiner Gärungsessig gibt eine dunkelrote Färbung; die Flüssigkeit wird aber bald trübe und völlig undurchsichtig; an der Oberfläche bildet sich eine grünliche Schicht.
4. Reiner mit Wasser verdünnter Gärungsessig gibt ebenfalls eine dunkelrote Färbung und wird bald trübe.
5. Ein Gemisch von 100 ccm 10 %-igem Gärungsessig und 20 ccm Essigessenz: blank gelblichrot.

   a. Destilliert man Gärungsessig und prüft dann das Destillat und den Rückstand, so beobachtet man folgende Erscheinungen:

      α) Das Destillat zeigt eine hellgelbe Färbung und bleibt blank;

      β) der Rückstand zeigt eine dunkelrote Färbung und wird trübe und undurchsichtig.

   b) Übergießt man neue Essigspäne mit Essigessenz und läßt längere Zeit stehen, so erhält man nach dem angegebenen Verfahren eine dunkelrote Färbung; die Flüssigkeit bleibt blank.

13. Anhaltspunkte zur Beurteilung des Essigs. 1. Speiseessig soll im allgemeinen 3,5—4,0 %, keinesfalls unter 3 % Essigsäure ($C_2H_4O_2$) enthalten.

G. Popp[1]) hat zwar nachgewiesen, daß man zur Verbesserung des Geschmackes von Speisen, selbst von alkalisch beschaffenen Speisen mit 2 %-igem Essig ebensoweit kommt, als mit 3 %-igem Essig, daß ferner 2 %-iger Essig zur Haltbarmachung von Nahrungsmitteln dieselben Dienste leistet, als 3 %-iger Essig; nichtsdestoweniger soll nach G. Popp an 3 % Essigsäure als Mindestmenge im Essig — die deutschen Essig-Fabrikanten fordern sogar 3,5 % — festgehalten werden, weil ein Essig unter 3 % Essigsäure beim Aufbewahren durch Kahmhautbildung und das reichliche Auftreten von Essigälchen leicht verdirbt.

2. Derselbe soll klar und durchsichtig sein. Durch Essigälchen getrübter oder mit Pilzwucherungen bedeckter Essig ist zu beanstanden.

Speiseessig darf:

3. keine giftigen Metalle,
4. keine scharf schmeckenden Stoffe,
5. keine Teerbestandteile (Phenole oder brenzliche Stoffe),[2])
6. keine freien Mineralsäuren enthalten.
7. Essig muß frei von Frischhaltungsmitteln sein, wenn nicht die Bezeichnung einen besonderen Hinweis auf solche enthält.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 952.

[2]) Von einigen Seiten (vergl. E. Hintz, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 132) wird der Essigessenz (Holzessig) wegen ihrer größeren Haltbarkeit vor dem Gärungsessig der Vorzug gegeben und hervorgehoben, daß auch der Spritessig ein Kunsterzeugnis ist — im Gegensatz zu dem Bier-, Obst- und Weinessig als Naturerzeugnissen —. Das kann aber kein Grund sein, daß im Handel der Holzessig von dem Gärungsessig auch durch seine Bezeichnung unterschieden werden soll, damit der Käufer weiß, welches Erzeugnis er vor sich hat.

Bier und seine Rohstoffe.

A. Rohstoffe.

I. Wasser.

Ein Wasser für die Bierbereitung, wie für die meisten technischen Betriebe zur Verarbeitung von landwirtschaftlichen Erzeugnissen, muß dieselbe gute Beschaffenheit besitzen wie Trinkwasser, vor allen Dingen klar, hell, geruchlos und rein sein.

Ein an organischen Stoffen reiches Wasser liefert ein weniger haltbares Bier und befördert beim Einweichen der Gerste die Schimmelbildung; ein Wasser, welches Ammoniak, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff enthält, muß von jeglicher Verwendung ausgeschlossen werden. Auch ein Eisengehalt von über 4—5 mg in 1 l gilt als störend.

Im übrigen können recht verschiedenartige Wässer mit gleichem Erfolge für die Bierbrauerei verwendet werden.

Ein hoher Gehalt des Wassers an den Bikarbonaten von Kalk und Magnesia soll beim Einweichen der Gerste insofern günstig sein, als er die Lösung von Proteinstoffen und Phosphorsäure vermindert, dagegen insofern nachteilig, als er den Weichvorgang verlangsamt. Nach Ullik hängt indes die Menge der gelösten organischen Stoffe beim Einweichen der Gerste weniger von der Beschaffenheit des Wassers als von der Dauer der Einweichung ab. Auf den Gärvorgang können die Bikarbonate keinen Einfluß ausüben, weil sie beim Kochen der Würze ausgefällt werden; höchstens können sie hierbei etwas Phosphorsäure mit ausfällen, aber es geschieht jedenfalls nicht in dem Maße, daß die Hefe an diesem wichtigen Nährstoff Mangel leiden könnte.

Ein mäßiger Gehalt an Calciumsulfat (Gips), etwa 200—300 mg für 1 l, wird als vorteilhaft angesehen, indem er ein zu weit gehendes Auslaugen in der Mälzerei verhindern, die Bruchbildung (Abscheidung der Eiweißstoffe) beim Würzekochen unterstützen und die Hefe mit dem unentbehrlichen Kalk als Nährstoff versorgen soll. Gipsfreie bezw. -arme Wässer sucht man durch künstlichen Zusatz an Gips anzureichern. Ein zu hoher Gipsgehalt (über 1000 mg für 1 l) gilt jedoch als nachteilig; ebenso sind größere Mengen Magnesiumsulfat schon wegen ihrer abführenden Wirkung verwerflich.

Gewisse Mengen von Chlornatrium (bis 750 mg in 1 l) gelten, besonders für die Herstellung dunkeler, voll- und süßschmeckender Biere, als günstig; das trifft aber nur dann zu, wenn das Chlornatrium aus natürlichen, nicht verunreinigten Bodenschichten herrührt. Entstammt dasselbe aber Bodenschichten, welche mit kochsalzreichen, menschlichen oder tierischen Abfallstoffen durcktränkt sind, so ist der höhere Gehalt an Chlornatrium wegen der sonstigen, dasselbe verunreinigenden Bestandteile zu verwerfen; mehr als 1000 mg Chlornatrium in 1 l Wasser beeinträchtigen zudem die Keimung, Gärung wie Klärung.

Größere, 10—20 mg in 1 l übersteigende Mengen Kali deuten in der Regel[1]) auf Verunreinigungen vorstehender Art hin und sind nachteilig; als besonders nachteilig gelten Alkalikarbonate bezw. -bikarbonate, weil sie die diastasische Wirkung bezw. Verzuckerung sowie die Bruchbildung beim Würzekochen schwächen und der Würze einen rauhen Hopfengeschmack verleihen.

---

[1]) Ausgenommen sind natürlich Verunreinigungen durch Zuflüsse aus der Kaliindustrie.

Wichtig für die Beurteilung eines Brauereiwassers ist die Frage, wie sich die Mikroorganismen desselben zu Würze und Bier verhalten. Hansen gibt behufs Prüfung dieser Frage in 20 bezw. 25 Stück Freudenreich-Kölbchen je 20 ccm Würze oder Bier, versetzt dieselben nach dem Sterilisieren mit je einem Tropfen ($^1/_{25}$ ccm) des betreffenden Wassers und läßt die Fläschchen 8 Tage bei 25° im Thermostaten und 8 Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen. Die Zahl der Fläschchen, in welchen die Nährlösung angegriffen erscheint, wird mit 5 bezw. 4 multipliziert, um das Ergebnis in Prozenten auszudrücken.

Fr. Schwackhöfer hat auf diese Weise 60 Brauereiwässer biologisch sowie chemisch untersucht und dieselben je nach ihrer Verwendbarkeit in 5 Gruppen eingeteilt, aus denen hier folgende Untersuchungen[1]) mitgeteilt werden mögen.

(Siehe Tabelle S. 708.)

II. Gerste.

Zur Bierbrauerei ist, wie schon S. 304 erwähnt ist, nur die bespelzte Gerste geeignet und wird dazu fast ausschließlich die Sommergerste der 2-zeiligen Varietät Hordeum distichum und H. erectum verwendet, unter welchen besonders die Chevaliergerste und deren Abkömmlinge (die Hanna- und ungarische Gerste, ferner die Landgersten: Franken-, Saale-, Reis- und bayerische Gerste) als Braugerste besonders geschätzt werden. Von einer guten Braugerste wird verlangt, daß sie eine tunlichst hohe Extraktausbeute liefert, sich leicht verarbeiten läßt und bei sachgemäßer Behandlung ein haltbares Bier liefert. Die Beurteilung der Braugerste findet einerseits nach äußeren Merkmalen, andererseits nach besonderen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung statt. Nach diesen Richtungen kommen in Betracht:[2])

1. **Die Farbe.** Die Farbe der Braugerste soll tunlichst gleichmäßig hellweiß oder hellgelb sein. Eine gelblich-braune oder graue Farbe deutet auf hohen Proteingehalt, eine braune und schwarze Farbe der Spitzen auf Pilzwucherungen bei stark beregneten Gersten und infolgedessen auf eine geringe Keimfähigkeit hin.

2. **Der Geruch** soll frisch, strohartig, keinenfalls dumpf und schimmelig sein.

3. **Die Korngröße** soll tunlichst gleichmäßig sein; eine mittlere Korngröße, bei der 1000 Korn 38—44 g wiegen, gilt als die beste; großkörnige Gersten haben 45—50 g, kleinkörnige — auch noch verwendbare — Gersten 35—38 g Tausend-Körner-Gewicht. Gersten mit noch niedrigerem Tausend-Körner-Gewicht gelten als unbrauchbar für Brauereizwecke, weil sie — mit Ausnahme der Wintergerste — proteinreich und stärkearm sind. Großkörnige Gerste läßt sich nicht so leicht einweichen als mittelkörnige Gerste.

4. **Das Hektoliter-Gewicht** schwankt in folgenden Grenzen:

leichte	mittlere	schwere Gerste
62—63 kg	64—67 kg	68—72 kg.

Ein hohes Hektoliter-Gewicht deutet durchweg auf stärkereiche und proteinarme Gerste hin und wird daher gewünscht. Indes kann auch eine eiweißreiche, aber spelzenarme Gerste ein hohes, eine stärkereiche, aber bauchige Gerste, deren Körner sich nicht so dicht zusammenlegen als flache Gerste, ein niedriges Hektoliter-Gewicht haben. Über die Bestimmung des letzteren vergl. S. 443.

Als ein dem Hektoliter-Gewicht entsprechender Ausdruck gilt auch der für die Sperrigkeit der Gerste; darunter versteht man die Anzahl Liter, welche 100 kg Gerste einnehmen. Man bestimmt die Sperrigkeit mit dem Getreideprüfer

---

1) Vergl. C. J. Lintner, Grundriß d. Bierbrauerei. Berlin 1898, 24 und 25.
2) Vergl. ebenda. Berlin 1905.

Gruppe	Chemische Bestandteile, mg in 1 l: Abdampfrückstand	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Alkalien	Chlor	Salpetersäure	Schwefelsäure	Kohlensäure	Ammoniak	Salpetrige Säure	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Biologische Untersuchung: Mikrophyten in 1 ccm Wasser auf Pepton-Gelatine	Mikrophyten in 1 ccm Wasser auf Würze-Gelatine	Zerstört in Proz. der angestellten Proben: Würze	Zerstört in Proz. der angestellten Proben: Bier	Ungünstig oder nicht verwendbar wegen Befundes
I. Vorzüglich geeignet	263,8	1,2	135,2	3,9	3,0	Spur	0,0	0,0	109,5	0,0	0,0	0,0	56	0	0	0	—
	429,6	0,0	140,6	47,6	6,8	2,1	0,0	12,6	159,2	0,0	0,0	1,2	165	0	0	0	—
	443,4	2,8	128,6	53,4	3,9	22,0	17,4	69,7	84,2	Spur	0,0	1,4	609	0	0	0	—
II. Gut geeignet	496,0	0,6	149,8	59,3	45,2	17,0	0,0	71,6	147,8	0,0	0,0	0,6	3260	0	0	0	—
	540,4	0,0	135,4	74,8	1,7	2,5	0,0	30,8	171,4	0,0	0,0	2,2	785	0	0	0	—
	430,8	1,0	128,6	52,3	22,0	11,5	0,0	69,2	109,0	0,0	0,1	0,4	6120	0	8	0	—
III. Noch verwendbar	748,0	2,8	196,0	51,2	83,7	37,1	83,7	88,5	124,0	0,0	1,0	1,8	583	0	0	0	chemischen
	766,0	2,8	183,6	29,0	84,4	72,3	37,3	68,4	147,0	Spur	1,9	4,0	4134	0	8	0	desgl.
	232,4	1,5	96,0	8,5	6,2	Spur	0,0	4,8	80,1	0,0	0,0	0,2	7176	0	32	0	biologischen
IV. Nur im Notfall zu verwenden	778,4	5,6	171,4	71,4	72,7	88,3	4,5	99,6	155,0	2,1	deutlich	2,8	46700	0	70	0	chem. u. biolog.
	287,3	5,2	96,3	13,7	11,1	10.0	0,0	40,6	68,4	0,0	0,0	1,6	6000	0	80	8	biologischen
	390,0	2,5	101,2	28,9	12,0	13,3	32,7	47,2	66,0	0,0	0,0	0,9	8456	0	20	19	desgl.
V. Unverwendbar	2724,4	4,6	836,8	117,5	88,0	16,8	18,4	1278,8	164,0	2,1	5,7	2,2	0	0	—	—	chemischen
	165,2	2,4	69,2	21,0	9,9	2,8	0,0	—	—	2,0	1,3	2,2	769730	—	100	4	biologischen
	771,4	2,8	182,6	76,7	55,1	11,6	0,0	219,4	143,6	23,4	5,1	0,4	121687	—	100	60	chem. u. biolog.

von Friedr. Lux in Ludwigshafen,[1]) indem man an einer Wage mit eingeteiltem Glasgefäß abliest, wieviel Raum 150 g abgewogene Gerstenkörner einnehmen.

Durch Division der für die Sperrigkeit gefundenen Zahl in 10000 erhält man das Hektolitergewicht, umgekehrt durch Division mit dem Hektoliter-Gewicht in 10000 die Sperrigkeit.

5. Die Spelzenbeschaffenheit. Die Spelzen können die Beschaffenheit des Bieres dadurch beeinträchtigen, daß aus ihnen, besonders aus groben Spelzen, bitter- oder rauhschmeckende Stoffe ausgezogen und ins Bier übergeführt werden können; aus dem Grunde werden feinspelzige Gersten den grobspelzigen vorgezogen, obschon der absolute Gehalt an Spelzen bei letzteren nicht erheblich höher ist; er beträgt nach Fr. Schönfeld[2]) bei dünnspelzigen Gersten 6,5—7,5 %, bei grobspelzigen bis 9,5 %, bei Wintergersten bis 11,5 % der Körner.

Ein genaues Verfahren zur Bestimmung der Spelzen gibt es nicht. Ein Verfahren besteht (vergl. E. Prior,[1]) S. 57) darin, daß man eine gewogene Anzahl Körner während 24 Stunden in 5 %-iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einweicht, dann mit kaltem Wasser auswäscht und die zurückgebliebenen Spelzen trocknet und wägt. Nach einem anderen Verfahren (von Hooky und Klose) sollen die Gerstenkörner — in einer abgewogenen Menge — mittels der Luftpumpe luftleer gemacht und dann mit Wasser eingeweicht werden; hierdurch sollen sich die Spelzen nach wenigen Minuten leicht von den Körnern ablösen und dem Gewichte nach feststellen lassen.

6. Keimfähigkeit und Keimungsenergie. Eine Gerste ist um so besser, je höher die Keimfähigkeit und Keimungsenergie ist bezw. je näher dieselben zusammenliegen. Unter Keimungsenergie versteht man den Prozentsatz der innerhalb 3 Tagen bei Zimmertemperatur gekeimten Körner, unter Keimfähigkeit die Gesamtmenge der keimfähigen Körner nach 10—12 Tagen. Die Keimungsenergie soll bei guter Gerste mindestens 90 %, die Keimfähigkeit mindestens 95 % betragen. Über die Bestimmung derselben vergl. S. 438—443.

7. Beschaffenheit des Mehlkörpers oder Endosperms (Schnittprobe). Man unterscheidet mehlige, halbmehlige, halb- und ganzglasige (oder -speckige) Gerste. Bei letzterer sind die Zellen von Stärke und Plasma völlig erfüllt, bei mehliger Gerste schließen dieselben noch Luft ein; aus dem Grunde läßt sich diese leichter verarbeiten und liefert mehr Ausbeute als speckige oder glasige Gerste. Die Beschaffenheit des Mehlkörpers wird gewöhnlich durch Durchschneiden der Körner mittels des Farinotoms (z. B. von Printz in Karlsruhe) festgestellt, und werden Körner, die nur eine Spur einer weißen Stelle (in der Mitte oder am Rande) zeigen, zu den halbmehligen Körnern gerechnet. Man soll mindestens 5-mal je 100 Körner durchschneiden. Da die glasigen Körner durchsichtig sind, so bedient man sich zur Feststellung der Beschaffenheit des Mehlkörpers auch des Diaphanoskops von Ashton.

8. Schimmelige Beschaffenheit. Stark beregnete oder feucht aufbewahrte bezw. havarierte Gerste ist mehr oder weniger stark verschimmelt. Über den Nachweis des Schimmels vergl. S. 253 und 419.

9. Chemische Zusammensetzung der Gerste. Eine Gerste ist für Brauereizwecke um so besser, je mehr Extraktausbeute sie liefert; diese schwankt zwischen 68—80 % der Trockensubstanz, geht aber bei schlechten Gersten wohl unter 68 %

---

[1]) Vergl. Eugen Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres. Leipzig 1896.

[2]) Fr. Schönfeld, Die Herstellung obergäriger Biere. Berlin 1902, 8.

herunter. Im allgemeinen ist die Extraktausbeute um so größer, je stärkereicher die Gerste ist; aus dem Grunde werden stärkereiche und proteinarme Gersten für Brauereizwecke vorgezogen. Nach Fr. Schönfeld enthalten:

	edle Gersten	mittelgute Gersten	geringwertige Gersten
Protein . . .	7—10 %	10—12 %	12—15 %.

C. J. Lintner hält indes schon 11 % Protein und mehr in der Regel für zu hoch in einer Brauereigerste.

Über die Bestimmung des Proteins vergl. S. 208, der Stärke S. 238, der Rohfaser S. 245 usw. Auch empfiehlt sich für Brauereigerste unter Umständen die Bestimmung des Gehalts an in kaltem Wasser löslichen Stickstoffverbindungen, denn je mehr lösliches Eiweiß in der Gerste vorhanden ist, desto größer „scheint" das diastasische Vermögen des Malzes zu sein, das aus der Gerste erzeugt wird.

III. Malz.

Für die Untersuchung von Malz haben die Brauerei-Versuchsstationen in Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich nachstehende Vereinbarungen[1]) getroffen:

1. Probenahme. Die zur Untersuchung dienende Malzprobe soll einer wirklichen Durchschnittsprobe entsprechen. Unter Berücksichtigung, daß aufgeschüttetes Malz in den verschiedenen Teilen des Haufens ungleiche Zusammensetzung hat, ist die ganze Malzpartie vorher gründlich um- und überzuschaufeln. Alsdann werden von verschiedenen Stellen möglichst viele gleiche Proben entnommen, gut gemischt und aus dieser Mischung die Untersuchungsprobe gezogen. Ein Probestecher ist für die Probenahme sehr dienlich, weil er gestattet, aus verschiedenen Tiefen Proben zu holen. Bei in Silos lagerndem Malze ist es besonders wichtig, aus allen Tiefen die zur Herstellung der Durchschnittsprobe dienenden Anteile zu erhalten. Von in Säcken lagerndem Malze sind Stichproben aus mehreren Säcken und aus verschiedenen Tiefen des Sackinhaltes zur Probemischung zu entnehmen.

2. Größe und Verpackung der Probe. Die Menge des zur Untersuchung einzusendenden Malzes soll mindestens 500 g betragen. Die Verpackung muß eine weitere Veränderung des Malzes, hinsichtlich des Wassergehaltes insbesondere, ausschließen. Glasflaschen (Bierflaschen) mit Korkstöpsel oder Patentverschluß, Pulvergläser mit eingeriebenem Stöpsel, Konservengläser oder auch gut schließende Blechgefäße sind dazu geeignet. Steinkrüge, Kartons, Säcke oder Holzschachteln sind ausgeschlossen.[2])

3. Nähere Angaben. Es sollen zu einer jeden Malzprobe möglichst nähere Angaben gemacht werden über den Zweck der Einsendung; ferner: a) über Gerstenprovenienz, b) Art des Mälzens, c) Darrung, d) Alter des Malzes vom Abdarren an gerechnet, e) Lagerung (Silo, Kasten, Säcke oder Haufen).

4. Untersuchung.

A. Mechanische Untersuchung. a) Hektolitergewicht. Dasselbe ist mit dem neuen Getreideprober (der von der deutschen Normal-Eichungskommission eingeführten Getreidewage) festzustellen, vorläufig ohne Korrektur (vergl. S. 444).

b) Das Tausend-Körner-Gewicht ist mindestens zweimal mit je 500 Körnern zu ermitteln. Das erhaltene Gewicht ist auf Malztrockensubstanz zu berechnen.

---

[1]) Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1903, **26**, 523.

[2]) Im Falle der ausnahmsweisen Untersuchung einer in solcher Verpackung eingegangenen Probe ist dies im Untersuchungsbericht besonders zu bemerken.

c) Größe der Körner. Dieselbe ist mittels der Vogelschen Sortiersiebvorrichtung festzustellen, welche zweckmäßig mit einem Schüttelapparat betrieben wird und aus drei Sieben von 2,8, 2,5 und 2,2 mm Schlitzweite besteht. Es sind 100 g Malz (lufttrocken) auf das Sieb zu bringen und durch 5 Minuten in Schüttelbewegung zu halten.

d) Beschaffenheit des Mehlkörpers, durch die Schnittprobe mittels Farinotoms (von Printz, Heindorf, Grohbecker) auszuführen mit mindestens 200 Körnern. Es wird in Prozenten angegeben der Gehalt an mürben, harten, halb- und ganzglasigen, weißen, gelben und braunen Körnern.

e) Die Blattkeimentwickelung ist mindestens an 200 Körnern festzustellen. Es werden in Prozenten angegeben:

1. Blattkeime unter 1/2 Kornlänge.	4. Blattkeime von 3/4 Kornlänge.
2. „ von 1/2 „	5. „ „ 1 „
3. „ „ 2/3 „	6. „ über 1 „

f) Die Prüfung auf Reinheit des Malzes erstreckt sich auf verletzte Körner, Schimmel, Unkraut, sonstige Verunreinigungen, sowie auf den Geruch.

B. Chemische Untersuchung. a) Wasser. Zur Bestimmung des Wassergehaltes im lufttrocknen Malze werden etwa 5 g Malz zerkleinert, in einem Wägegläschen sofort gewogen und im gut ventilierten Trockenschrank bei einer Temperatur von 105° oder in einem Vakuumapparat getrocknet. Die Trockendauer darf vier Stunden nicht überschreiten. Wägegläschen mit eingeriebenem Stöpsel sollen bei etwa 5—6 ccm Höhe einen Durchmesser von 3,5 cm besitzen.

b) Extraktausbeute. Dieselbe kann bestimmt werden im Feinmehl oder im Grobschrot:

α) Feinmehl, d. i. ein Mahlgut, welches nach einmaligem Durchgang des Malzes durch die Mühle 83 % Mehl auf dem Vogelschen Sortiersiebe bei 5 Minuten langem Schütteln, bei 340—360 Touren in einer Minute, liefert.

Zum Maischversuch werden etwa 51 g Malz gemahlen und davon genau 50 g im Maischbecher abgewogen.

β) Grobschrot wird hergestellt auf der Seck-Mühle bei Stellung 25°.

Zum Maischversuch werden 50 g Malz quantitativ geschrotet.



Fig. 277. Apparat zur Ermittelung der Extraktausbeute aus dem Malz.

Extraktgewinnung: 50 g Malzmehl bezw. Schrot werden mit 200 ccm Wasser von 45° eingemaischt und bei dieser Temperatur genau eine halbe Stunde gehalten. Sodann wird die Temperatur in weiteren 25 Minuten auf 70° gebracht, und zwar derart, daß die Temperatursteigerung gleichmäßig in einer Minute um einen Grad erfolgt. Bei 70° wird eine Stunde verweilt. Zum Maischen bedient man sich zweckmäßig eines mechanischen Rührwerkes. Zu schnelles und ungleichmäßiges Rühren ist zu vermeiden.

Die Zeit, wann die Maische 70° erreicht hat, wird notiert und dann von da an bis zum Verschwinden der Jodreaktion die Verzuckerungszeit gerechnet. 10 Minuten nach Erreichung der Maischtemperatur von 70° wird die erste Prüfung mit

Jod vorgenommen und dann weiter von 5 zu 5 Minuten. Man bringt zu diesem Zwecke mittels eines Glasstabes einen Tropfen Maische auf eine Gipslamelle oder weiße Porzellanplatte und setzt Jodlösung zu.

Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1,276 g Jod und 4 g Jodkalium in einem Liter Wasser.

Die Verzuckerung ist als vollendet anzusehen, wenn kein Farbenumschlag mehr bemerkbar ist.

Die Verzuckerungszeit ist in Intervallen von 5 zu 5 Minuten anzugeben.

Der Geruch der Maische ist zu beachten.

Nach Beendigung des Maischens wird der Becher aus dem Wasserbad genommen, die Maische mit 200 ccm kaltem Wasser vermischt und rasch auf etwa 17° abgekühlt. Die gekühlte Maische wird alsdann auf der Wage durch Zusatz von Wasser auf das Gewicht von 400 g gebracht.

Die gewogene und gründlich durchgerührte Maische wird nunmehr auf ein zur Aufnahme der ganzen Maische genügend großes, nicht befeuchtetes Faltenfilter gegossen und in eine trockne Flasche bei bedecktem Trichter filtriert. Sobald 100 ccm Würze abgelaufen sind, werden diese zurückgegossen; dann läßt man die Würze ganz ablaufen. Die Würze kann glänzend, klar, opalisierend, schwach oder stark getrübt, rasch oder langsam ablaufen. Die gewonnene Würze dient zur Ermittelung des Extraktes und der näheren Extraktbestandteile.

c) Extraktbestimmung. Die Dichte der Würze wird bei genau 14° R. = 17,5° C. mit enghalsigem Pyknometer bestimmt und aus der Ballingschen Tabelle (No. XIII im Anhange) der Extraktgehalt entnommen. Der Wasserwert der Pyknometer ist von Zeit zu Zeit festzustellen. Die Extraktausbeute ist sowohl auf das lufttrockne Malz als auch unter Zugrundelegung des ad B a S. 711 gefundenen Wassergehaltes auf Malztrockensubstanz zu berechnen. Im Untersuchungsberichte werden beide Werte, auf $^1/_{10}\,\%$ abgerundet, angegeben mit dem Zusatze im Feinmehl bezw. Grobschrot.

Die Extraktausbeute berechnet sich unter Benutzung der Ballingschen Tabelle:

a) für lufttrocknes Malz nach der Gleichung:

$$p = \frac{e}{100 - e}(w + 2H),$$

b) für wasserfreies Malz:

$$p_1 = \frac{100\,p}{f},$$

worin bedeutet:

e = Extraktgehalt der Würze, z. B. = 9,35 %.
w = Wassergehalt des Malzes in Prozenten, z. B. = 4,35 %,
H = das zur Herstellung der Würze zugesetzte Wasser (350 g),
f = Malztrockensubstanz, z. B. = 95,65 %.

Es ist alsdann Extraktausbeute des natürlichen Malzes:

$$p = \frac{9{,}35}{90{,}65}(4{,}35 + 700) = 72{,}68\,\%,$$

oder auf Trockensubstanz berechnet:

$$p_1 = \frac{100 \times 72{,}68}{95{,}65} = 75{,}96\,\%.$$

Je rascher ein Malz verzuckert, desto besser, diastasereicher ist es; umgekehrt ist aber ein schlecht verzuckerndes Malz nicht immer ein unbrauchbares. Die meisten Malze verzuckern zwischen 15—45 Minuten. Das Optimum der Verzuckerungszeit ist nach Lintner 30, nach Aubry 45 Minuten, schlecht verzuckernde Malze brauchen 1 Stunde und länger. Siehe auch weiter unter Bestimmung des Fermentativvermögens des Malzes S. 714.

Gute Malzsorten geben 74—82 % Extraktausbeute der Malztrockensubstanz.

Die Untersuchung von Farbmalz hat in der Weise zu geschehen, daß 25 g desselben mit 25 g Darrmalz von bekanntem Extraktgehalte gemaischt werden.

Wenngleich die so erhaltenen Ergebnisse nicht mit der in der Praxis im großen erzielten Ausbeute übereinstimmen, so läßt das Verfahren doch bei umsichtiger Ausführung nicht nur die Größe der Extraktausbeute und damit den Wert des Malzes erkennen, sondern liefert dem Brauer auch Anhaltspunkte, wie er beim Einmaischen zu verfahren hat, ob er sehr langsam und vorsichtig die Temperatur der Maische erhöhen muß, oder ob er rascher damit vorgehen darf.

d) Farbe der Würze. Als Ausgangspunkt für die Farbebestimmung dient $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung (12,7 g Jod, 40 g Jodkalium im Liter).

Die Farbentiefe wird ausgedrückt in Kubikzentimeter dieser Lösung, welche erforderlich sind, um 100 ccm Wasser auf die Farbentiefe obiger Würze zu bringen. Eine Umrechnung auf 10-gradige Würze oder Extrakt findet nicht statt.

Ein zweckmäßiger Ersatz für Jodlösung ist eine auf die Jodlösung gestellte künstliche Farbstofflösung.

e) Bestimmung des Zucker- (Maltose-) Gehaltes wird nur auf Verlangen ausgeführt. Die Zuckerbestimmung in der Würze ist gewichtsanalytisch auszuführen mit der im Verhältnis von 25 ccm auf 250 ccm verdünnten und gut gemischten Würze. 50 ccm Fehlingsche Lösung werden in eine Porzellankasserolle (13 cm lichte Weite, etwa 350 ccm Fassungsraum mit Deckel) gebracht und zum wallenden Kochen erhitzt. In diesem Momente werden 25 ccm Würze zufließen gelassen und genau 4 Minuten lang gekocht. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird rasch in einem ausgeglühten tarierten Glasröhrchen mit Asbestpfropfen abgesaugt, mit heißem Wasser, dann mit wenig Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wird unter Durchstreichen von Luft — zur Zerstörung der im Niederschlag vorhandenen organischen Teilchen — vorerst schwach geglüht und erst dann im Wasserstoffstrom reduziert. Das gewonnene, durch Wägen festgestellte Kupfer wird unter Zugrundelegung von Weins Tabelle (No. VI am Schluß) auf Maltose berechnet und als Rohmaltose im Extrakt angegeben.

Letztere bezieht sich auf 100 ccm der Würze; dividiert man noch mit dem spezifischen Gewicht der Würze, so erhält man die Menge Maltose, welche in 100 g der Würze enthalten ist.

$$\text{Also } M = \frac{4 \times n \times x}{S},$$

wenn M die Maltose in 100 g Würze, n die Verdünnung der Würze, also hier 25 auf 200 ccm, d. h. n = 8-fache Verdünnung, x = die dem Kupfer entsprechende Maltosemenge, S das spezifische Gewicht der Würze ist.

Die Maltose soll nach den Beschlüssen obiger Vereinbarungen von Brauerei-Sachverständigen nur gewichtsanalytisch und nicht titrimetrisch nach Reischauer bestimmt werden.

Aus der Tabelle von Balling No. XIII oder Schultze-Ostermann No. XV (am Schluß) ersieht man, wieviel Gramm Extrakt in 100 g Würze von bestimmtem spezifischen Gewicht enthalten sind, und daraus läßt sich weiter berechnen, wieviel Maltose im Extrakt der Würze ist. Man berechnet die Menge Maltose in 100 g (Würze-) Extrakt und gibt an: In 100 g Würze-Extrakt sind m Gramm Zucker (Maltose).

Ferner stellt man das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker (Z : NZ) in der Würze fest. Aus obigen Berechnungen weiß man die Menge Extrakt und die Menge Zucker (Maltose) in 100 g Würze.

Nichtzucker (NZ) ist dann gleich Extrakt (e) — Zucker (M). Die Formel

$$M (= Z) : NZ = 1 : x$$

gibt dann das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker an.

Die folgenden Bestimmungen in einem Malz werden nur auf besonderes Verlangen ausgeführt.

f) Bestimmung der Säure. 100 g feingeschrotetes Malz werden mit 500 ccm säurefreiem Alkohol von 20 Volumprozent übergossen und unter öfterem Umrühren 4 Stunden lang (ein Mehr schadet nicht!) stehen gelassen. Darauf wird filtriert und 100 ccm des Filtrats werden mit $^1/_{10}$ Normal- (Kali- oder Natron-) Lauge titriert. 1 ccm der Lauge entspricht 0,009 g Milchsäure.

Gute Malze geben 0,2—0,5 % Säure, als Milchsäure berechnet.

g) Die Schnittprobe wird in derselben Weise ausgeführt wie bei der Gerste (S. 709).

h) Bestimmung der diastatischen Kraft (des Fermentativvermögens) des Malzes. Man bereitet zu dem Zweck nach Lintner eine Normal-Stärkelösung, indem man reinste Kartoffelstärke mit so viel 7,5 %-iger Salzsäure übergießt und mischt, daß die Säure über der Stärke steht; man läßt 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° stehen; nach dieser Zeit hat die Stärke die Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Die so behandelte Stärke wird durch Dekantation so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis blaues Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr gibt, das Wasser möglichst abgesaugt und die Stärke an der Luft getrocknet. Dieselbe löst sich jetzt leicht und klar in heißem Wasser; ein schwaches Opalisieren der Lösung tut ihrer Verwendbarkeit keinen Abbruch.

Man löst 2 g dieser Stärke in 100 ccm Wasser (Normal-Stärkelösung); ferner zieht man 25 g Malz (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 500 ccm Wasser aus und filtriert. Bei Grünmalz verdünnt man zweckmäßig das Filtrat mit der doppelten, bei sehr diastasereichem Malz sogar mit der dreifachen Menge Wasser.

Man gibt je 10 ccm der Normal-Stärkelösung in 10 Reagierröhrchen, welche sich in einem zweckentsprechenden Halter (am besten Reischauerschen Stern) befinden, läßt der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 . . . . bis zu 1,0 ccm Malzlösung zufließen, schüttelt gut durch und läßt bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang die Diastase einwirken. Darauf gibt man in jedes Röhrchen 5 ccm Fehlingsche Lösung, schüttelt wieder gut durch, setzt den Halter mit den 10 Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser und verfährt nach S. 238 weiter.

Die diastatische Kraft oder das Fermentativvermögen eines Malzauszuges wird = 100 gesetzt, wenn 0,1 ccm eines Extraktes aus 25 g Malz mit 500 ccm Wasser und 10 ccm obiger Stärkelösung unter den vorstehenden Bedingungen 5 ccm Fehlingsche Lösung reduzieren; bei 0,2 ccm ist das Fermentativvermögen dann = 50, bei 0,4 = 24, bei 0,6 = 16,6 usw.; dasselbe wird auf Malztrockensubstanz berechnet und beträgt z. B. für:

gutes Grünmalz	bayerisches Darrmalz	lichtes Malz
bis zu 80 %	15—20 %	25—30 %.

IV. Hopfen.

Die chemische Untersuchung des Hopfens erstreckt sich meist nur auf die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, ätherischem Öl, Gerbsäure, Hopfenharz, bezw. auf Äther-, Petroläther-, Alkohol- und Wasserextrakt, sowie auf die Prüfung etwaiger Schwefelung des Hopfens.

Das äußere Aussehen, Geruch, Farbe und die mechanisch-botanische Untersuchung des Hopfens sind durchweg sicherer für die Beurteilung desselben als die chemische Untersuchung.

1. Wasser. Den Wassergehalt bestimmt man nicht durch Trocknen bei 100°, sondern durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. 3—5 g Hopfen werden in einem Trockengläschen abgewogen und in einen mit Tubus und dichtem Hahn, sowie mit frischer konzentrierter Schwefelsäure versehenen Exsikkator gestellt, aus dem man mittels Wasserstrahlpumpe die Luft aussaugt. Der nach eingetretener Gewichtsbeständigkeit entstandene Gewichtsverlust gibt die Wassermenge an. Der Gehalt an Wasser soll 10 bis höchstens 17 % betragen.

2. Asche. Der Trockenrückstand kann wie üblich zur Aschenbestimmung verwendet werden. Der Aschen-Gehalt schwankt von 6,5—12,0 % in der Trockensubstanz.

3. Gerbstoff. 10 g Hopfen werden 2 Stunden mit Wasser gekocht, abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf 1 l verdünnt. In 20 ccm wird die Gerbsäure mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung im Überschuß ausgefällt und auf $^2/_3$ des Volumens eingedampft. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen, sodann in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 [Vol.] Wasser) gelöst und mit Kaliumpermanganat der Gehalt an Gerbsäure bestimmt. Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure nach dem von Neubauer verbesserten Verfahren von Löwenthal sind erforderlich:

a) eine Lösung von Indigokarmin; 30 g reinstes teigförmiges Indigokarmin werden in 1 l Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat auf 70° erwärmt, um die Lösung haltbarer zu machen;

b) eine Lösung von übermangansaurem Kalium, 2 g für 1 l Wasser;

c) eine Lösung von chemisch reinem Tannin, 0,2 g in 100 ccm.

Titerstellung: 20 ccm der Indigokarminlösung werden in einem Becherglase mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 4 Teile Wasser) versetzt und mit Wasser bis zu $^3/_4$ l verdünnt. Man stellt das Becherglas auf weißes Papier und läßt tropfenweise von der Permanganatlösung zufließen, bis die blaue Indigolösung in ein glänzendes Goldgelb übergegangen ist; die Färbung der Lösung wird hierbei zuerst nach und nach dunkelgrün, dann hellgrün, bis schließlich eine grüngelbe Nuance auftritt, welche der nächste Tropfen der Chamäleonlösung in eine goldgelbe verwandelt.

Nach Feststellung der Beziehung zwischen Indigokarmin und Permanganatlösung ermittelt man die zwischen letzterer und der Tanninlösung von obigem Gehalt. 20 ccm der Indigolösung und 10 ccm Tanninlösung werden unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser zu $^3/_4$ l verdünnt und darauf genau wie vorhin titriert. Von den verbrauchten ccm der Permanganatlösung zieht man die ab, welcher die Indigolösung allein zur Entfärbung bedurfte, und findet so die Permanganatmenge, welche 10 ccm Tanninlösung = 0,02 g Tannin zur Zerstörung verlangen.

Zweckmäßig ist hierbei, daß die 20 ccm Indigolösung eine gleiche Anzahl oder besser noch einige ccm der Permanganatlösung mehr verlangen als die 10 ccm Tanninlösung.

Der Hopfen soll 2—6 % Gerbsäure enthalten.

Ed. Kokosinski[1]) hat folgendes Verfahren vorgeschlagen:

10 g ganzer Dolden werden gekocht und das Volumen auf 500 ccm gebracht. Da der Hopfen, wenn er der Haltbarkeit wegen geschwefelt wurde, schweflige Säure enthält, so werden zum Wasser, welches zur Bereitung des Auszuges kalt angesetzt wird, einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, welches die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, aber auf Jod keine Einwirkung äußert. Der wässerige Auszug wird vollständig filtriert. Die zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien sind: 1. Normal-Sodalösung; 2. Normal-Schwefelsäure; 3. $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung; 4. $^1/_{50}$ Normal-Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (9,920 g im Liter); 5. eine Lösung von reinem Tannin (aus Galläpfeln), welche in 100 ccm 0,05 g Gerbstoff enthält; 6. eine frisch bereitete Stärkelösung. Man nimmt 3 Fläschchen, welche ungefähr 100 ccm Inhalt haben. In das erste

[1]) Chem. Centralbl. 1891, I, 377.

füllt man 10 ccm Wasser, in das zweite 10 ccm Lösung der Galläpfelgerbsäure, in das dritte 10 ccm des Hopfenauszuges. Hierauf gibt man in die drei Fläschchen je 4 ccm der Normal-Sodalösung und unmittelbar darauf 20 ccm der $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung. Wenn man aus dem zweiten und dritten Fläschchen je einen Tropfen auf die nämliche Stelle eines Streifens von Kleisterpapier bringt, muß eine stark violette Färbung entstehen. Wäre dies nicht der Fall, so müßte man in die drei Fläschchen so lange gleiche Mengen von Jod geben, bis dieses im Überschusse vorhanden ist. Das Jod läßt man 5 Minuten lang einwirken und gießt dann, um die Flüssigkeit zu neutralisieren und das überschüssige Jod zu binden, zuerst 4 ccm Normal-Schwefelsäure und dann 10 ccm der $^1/_{50}$ normalen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in jedes Fläschchen. Unmittelbar darauf setzt man zu dem Inhalte eines jeden Fläschchens einige Tropfen Stärkelösung und sodann aus einer Bürette Jodlösung, und zwar so viel zu jedem Fläschchen, bis Blaufärbung eintritt. Die verbrauchte Menge Jodlösung wird notiert. Die Menge der Jodlösung (E), welche auf diese Weise in das erste Fläschchen mit destilliertem Wasser gegeben worden ist, gibt an, wieviel Jod durch die Soda, das Licht, die Stärke und durch den Unterschied der ungleichen Stärke der beiden Lösungen von Jod und unterschwefligsaurem Natrium gebunden wird. Die zum zweiten Fläschchen gegebene Menge der Jodlösung (t) entspricht demjenigen Anteile, welcher für das erste Fläschchen erforderlich war, und demjenigen Anteile, welcher durch 0,005 g Galläpfelgerbsäure aufgenommen wird. Wenn man daher von der Anzahl der zum zweiten Fläschchen zugesetzten ccm Jodlösung diejenige des ersten abzieht, so erhält man die Menge der Jodlösung, welche durch 0,005 g Galläpfelgerbsäure absorbiert wird. Demnach stellt $\frac{t - E}{5}$ die Menge Jodlösung dar, welche von 1 mg Gerbsäure gebunden wird. Sobald dieser Wert gefunden ist, kann man berechnen, wie viele mg Tannin der Jodlösung entsprechen, welche zum dritten Fläschchen, welches den Hopfenauszug enthält, gegeben worden ist. Man hat von der Anzahl der ccm Jodlösung (h), welche in das dritte Fläschchen gebracht worden ist, nur die Menge (E), welche für das erste Fläschchen nötig war, zu subtrahieren, um die Anzahl ccm (h — E) der von der Hopfengerbsäure gebundenen Jodlösung zu erhalten. Wird diese Differenz durch $\frac{t - E}{5}$ dividiert, so erhält man die Anzahl mg Tannin, welche in 10 ccm Hopfenauszug enthalten sind. Bei diesem Verfahren vermeidet man die Fehler, welche infolge der Bindung von Jod durch Alkali oder durch Lichtwirkung entstehen.

Der Gerbstoffgehalt des Hopfens beträgt 1,0—12,7 %, im Mittel 3,8 % in der Trockensubstanz.

4. Äther- und Petrolätherauszug. Beide Auszüge werden in der Weise bestimmt, daß man 5 oder 10 g des nach No. 1 getrockneten Hopfenpulvers im Soxhletschen Apparat (S. 222) bis zur Erschöpfung mit Äther bezw. Petroläther auszieht.

Der Ätherauszug soll die Menge des Gesamt-Harzes, der Petrolätherauszug die des Weichharzes (+ Bitterstoffe), der Unterschied zwischen beiden die Menge des Hartharzes angeben. Da aber Äther wie Petroläther noch andere Stoffe als Harz (+ Bitterstoffe), z. B. auch Hopfenwachs und -öl lösen, so können die auf solche Weise gewonnenen Zahlen nur einen annähernden Ausdruck für den Harzgehalt angeben. Es betragen für die Trockensubstanz:

Ätherextrakt (Gesamtharz)		Petrolätherextrakt (Weichharz)	
Schwankungen	Mittel	Schwankungen	Mittel
12,5—25,6 %	17,73 %.	7,6—22,8 %	14,99 %.

5. Alkoholauszug. 10 g Hopfen werden am Rückflußkühler 12 Stunden mit 150 ccm 85 %-igem Alkohol gekocht, abfiltriert und nochmals 12 Stunden mit 85 %-igem Alkohol gekocht. Die vereinten Auszüge werden eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen; der Alkoholauszug schwankt zwischen 15—54 % und beträgt im Mittel 32,7 % in der Trockensubstanz.

6. Wasserauszug. 5 g Hopfen werden mit 50 ccm Wasser ausgekocht, filtriert und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen. Über die Berechnung der gelösten Menge Stoffe vergl. S. 225. Die Menge der in Wasser löslichen Stoffe wird zu 20,5—36,0, im Mittel 27,4 % für die Hopfen-Trockensubstanz angegeben.

Der Unterschied zwischen Alkohol- und Wasserauszug wird auch wohl als Harz bezeichnet; er beträgt nach den vorstehend mitgeteilten Untersuchungszahlen rund 5 %, ist also bedeutend niedriger als der durch den Äther- und Petrolätherauszug gefundene Wert.

7. Mechanisch-botanische Untersuchung. Etwa 100 Hopfendolden von 10—20 g Gewicht werden nach dem Trocknen über einem Haarsieb mit 0,5 mm weiten Löchern mittels einer Pinzette — nicht mit den Fingern — zerpflückt und die einzelnen Teile (Deckblätter, Fruchtspindel und Stiele) auf schwarzes Glanzpapier abgesiebt; darauf sammelt man die einzelnen Teile für sich, wägt sie einzeln, addiert die Gewichte und berechnet danach den Prozentsatz an den einzelnen Bestandteilen. Nach Fr. Haberlandt schwankt bei verschiedenen untersuchten Hopfensorten der Gehalt an:

Hopfenmehl	Spindeln u. Stengeln	Dolden-(Deck-)Blättern	reifen Früchten
7,92—15,70 %	8,50—17,54 %	69,79—78,36 %	0,02—7,80 %.

Es hält aber schwer, das klebrige Hopfenmehl (Lupulin) auf diese Weise auch nur annähernd richtig von den anderen Bestandteilen zu trennen. Aus dem Grunde ist vorgeschlagen, den Hopfen vor der Trennung der einzelnen Bestandteile mit Alkohol oder Chloroform auszuziehen, an der Luft zu trocknen und dann in seine Bestandteile zu zerlegen.

8. Prüfung auf Schwefelung. Zu dem Zweck werden etwa 10 g Hopfen mit so viel destilliertem Wasser befeuchtet und angerührt, daß das Wasser noch über dem Hopfen steht, und dann etwa 1 Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Den dadurch gewonnenen Auszug gibt man in ein Kölbchen, fügt einige Stückchen granuliertes, absolut schwefelfreies Zink, sowie einige Tropfen einer 20 %-igen reinen Salzsäure hinzu, so daß Wasserstoffentwickelung auftritt, und weist den durch etwa vorhandene schweflige Säure gebildeten Schwefelwasserstoff in geeigneter Weise mittels eines Papierstreifens nach, den man mit einer alkalischen Bleizuckerlösung an einigen Stellen betupft hat. Auftretende Bräunung oder Schwärzung zeigen das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff an. Es ist zweckmäßig, nebenher einen Kontrollversuch ohne Hopfenauszug zu machen.

9. Wertschätzung des Hopfens. Hierzu können dienen:

a) Form und Größe der Hopfendolden.

Die Dolden guten Hopfens sollen geschlossen und mehr oder weniger eiförmig, nicht kugelförmig sein; edler Hopfen hat nur mäßig große Dolden. Als erwünschte Größe gilt: 25—30 mm Länge und 15—20 mm Breite an den breitesten Stellen.

b) Die Farbe der Dolden soll eine hellgelbgrüne, glänzende sein; eine hellgrüne Färbung deutet auf Unreife. Überreifer Hopfen ist rot (stangenroter H.) gefärbt. Auch durch Lagern nimmt der Hopfen eine stetig stärkere rote Färbung an, verliert den seidenartigen Glanz und nimmt einen unangenehmen, trimethylaminartigen, faulig-käsigen Geruch an. Durch Schwefeln wird dann der Hopfen wieder lichter gefärbt. Die schwarze Färbung („Schwärze" oder „Ruß" usw.) wird durch einen Pilz, Fumago salicina, hervorgerufen.

c) Die Doldenblätter sollen weich, dünn und dünnrippig sein, etwa 75 % der Hopfenzapfen ausmachen; Rippen etwa 10—11 % derselben.

d) Das Hopfenmehl der Dolden, der wichtigste Bestandteil des Hopfens, soll von hellgelber Farbe sein, die Drüsen unter dem Mikroskop zitronengelb, vollglänzend; mehlarme Hopfen werden „leicht", mehlreiche „schwer" genannt. Der Gehalt an Hopfenmehl schwankt zwischen 8—16 %.

e) Der Geruch des Hopfens soll stark aromatisch, fast betäubend, der Geschmack rein und angenehm bitter sein. Ordinärer Hopfen riecht scharf, oft an Knoblauch erinnernd.

f) Feine Hopfensorten haben keine oder nur verkümmerte Früchte; Früchte in den Dolden deuten auf einen ordinären Hopfen.

V. Würze.

Die Würze wird im allgemeinen wie Malz bezw. Bier untersucht.

1. Extraktgehalt. Derselbe wird in der Praxis entweder durch Ballings Saccharometer oder auch durch Bestimmung des spezifischen Gewichts mit der Westphalschen Wage oder im Pyknometer (vergl. S. 449) und Aufsuchen des dem spezifischen Gewicht entsprechenden Extraktgehaltes in der Ballingschen Extrakttabelle (vergl. Tabelle XIII am Schluß) oder nach der Tabelle Schultze-Ostermann (Tabelle XV am Schluß) ermittelt.

Auf diese Weise wird jedoch nur annähernd der Extraktgehalt gefunden, wie er für rein praktische Zwecke einigermaßen genügt.

Für genaue Untersuchungen soll nach N. Riiber[1]) und H. Ellion[2]) der Extraktgehalt im luftverdünnten Raum bei etwa 97° ermittelt werden, zu welchem Zweck man etwa 10 g Würze wie bei Zuckersäften (S. 610) abwägt.

Die Extrakttabelle von Schultze-Ostermann ist nach Trockensubstanzbestimmungen in der Würze bei 70—75° im Wasserbade unter gewöhnlichem Luftdruck berechnet, bei welcher die Maltose nicht alles Wasser verliert. Aus dem Grunde gibt diese Tabelle nicht den wirklichen Trockensubstanzgehalt an. H. Ellion hat daher eine neue Tabelle berechnet, welche den dem spezifischen Gewicht entsprechenden wirklichen Trockensubstanzgehalt angibt, und deren Werte entsprechend niedriger sind als die in der Tabelle von Schultze-Ostermann (vergl. Tabelle No. XV im Anhange, Anm.).

2. Maltose. 50 ccm Würze werden zu 500 ccm verdünnt, hiervon 25 ccm mit Fehlingscher Lösung 4 Minuten gekocht, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch ein Asbestfilter filtriert und als Kupfer (oder auch als Kupferoxyd S. 230) gewogen. Über die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Maltose vergl. Tabelle VI am Schluß.

Will man die Maltose titrimetrisch bestimmen, so verfährt man nach S. 227.

3. Dextrin. 25—30 ccm Würze werden auf 200 ccm verdünnt, mit 20 ccm Salzsäure von 1,1285 spezifischem Gewicht versetzt und 3 Stunden in einem kochenden Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wird mit Natronlauge neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon werden 25 ccm zur Bestimmung der Glukose nach S. 230 verwendet.

Um hieraus die Menge Dextrin zu finden, muß man die gefundene Menge Maltose durch Multiplikation mit $^{20}/_{19}$ oder 1,052 erst auf Glukose umrechnen, diese Menge von der Gesamtglukose abziehen und den Rest mit 0,9 multiplizieren. Angenommen, es sind 14 % Extrakt, 8,5 % Maltose und 13,0 % Glukose gefunden, so ist die Dextrinmenge =

$$[13,0 - (8,5 \times 1,052)] \times 0,9 = 3,65\ \%.$$

4. Stickstoffsubstanz. 20 ccm Würze werden in dem für die Stickstoff-Bestimmungen gewählten Kolben im Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedunstet, dann tropfenweise — um ein plötzliches Aufschäumen zu vermeiden — mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure usw. versetzt, erst mit kleiner, zuletzt mit starker Flamme bis zur Entfärbung erwärmt und nach Kjeldahl (S. 138) weiter behandelt.

5. Säure. 20 ccm Würze werden mit $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge nach dem Tüpfelverfahren titriert, indem man erst annähernd neutralisiert und dann unter

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 314.

[2]) Ebenda 1890, 291.

jedesmaligem Zusatz von 0,2 ccm einen Tropfen auf neutrales Lackmuspapier bringt und so lange fortfährt, bis der rote Ring um den Tropfen verschwindet.

Die Säuremenge wird auf Milchsäure berechnet; 1 ccm $^1/_{10}$ Normallauge = 0,009 g Milchsäure.

6. Asche. 25 ccm Würze werden in einer geräumigen Platinschale zur Trockne eingedampft, darauf mit ganz kleiner Flamme verkohlt; die Kohle wird leicht zerdrückt, mit Wasser ausgezogen und zum vollständigen Weißbrennen nach S. 195 verfahren.

7. Farbentiefe. Siehe vorstehend bei Malz, S. 713.

VI. Hefe.

Geschmack, Aussehen und Haltbarkeit des Bieres sind zum guten Teil durch die in der zu seiner Herstellung verwendeten Anstellhefe vorhandenen Pilze bedingt. Neben der Kulturhefe enthält die Anstellhefe unter Umständen sog. wilde Hefen (echte Saccharomyceten, Mycoderma-, Torulahefen) und Bakterien, die auf die Beschaffenheit und Haltbarkeit des Gebräues einen sehr schädlichen Einfluß ausüben. Es muß daher die Anstellhefe von Zeit zu Zeit auf ihre Zusammensetzung geprüft werden. Ebenso müssen die Reinzuchtapparate der Brauereien und Hefefabriken, in denen die Kulturhefe im großen vermehrt wird, einer fortlaufenden biologischen Kontrolle unterworfen werden, da sie sonst die Quelle gefährlicher Infektionen des Brauereibetriebes werden können.

1. Grundzüge der Hefenuntersuchung. Der Nachweis von Verunreinigungen der Anstell- oder Reinzuchtapparathefe wird durch mikroskopische Untersuchung oder durch Kultur in Würzetröpfchen oder -strichen unter dem Mikroskop oder, soweit es sich um wilde Hefen der Gattung Saccharomyces handelt, durch diese begünstigende Kulturverfahren bewirkt.

Bei der unmittelbaren mikroskopischen Untersuchung wird die Hefe am besten mit nicht zu dünner Natronlauge verrührt, die mancherlei störende Ausscheidungen (Glutin, Hopfenharz u. a.) löst. Bakterien lassen sich im allgemeinen auf diese Weise schneller in der Hefe nachweisen als durch Kulturverfahren.

Schwieriger ist die Unterscheidung der verschiedenen Hefenarten durch das Mikroskop, da sowohl bei Kultur- wie wilden Hefen verschiedenartige Zellform und -größe vorkommen. Nur sehr geübte Beobachter werden aus dem mikroskopischen Bilde auf die Beschaffenheit der Hefe schließen können. Im allgemeinen erscheint das Plasma der Kulturhefen deutlich körnig, das der „wilden“ Saccharomyceten homogen.

Sicherer als die bloße mikroskopische Untersuchung der Hefe, die meist nur als orientierende Vorprobe dienen kann, ist die Untersuchung nach P. Lindner in den sog. Tröpfchen- und Adhäsionskulturen. Beide beruhen darauf, die in geringen Mengen Würze oder Bier auf einem Deckgläschen verteilten verschiedenartigen Zellen der Anstell- oder Reinzuchthefe auf dem hohlgeschliffenen Objektträger getrennt zur Vermehrung zu bringen und die betr. Vegetationen mikroskopisch zu untersuchen. Dabei zeigen die Zellen der Kulturhefen außer der schon erwähnten Körnung des Plasmas später kleine reihenweise angeordnete Kügelchen. In Bier sind die Zellen im allgemeinen gleich groß, in Würze entstehen auch Schlauchformen. Die wilden Hefen der Gattung Saccharomyces zeigen in diesen Kulturen außer dem homogenen Plasma eine schwankende Zellengröße. Die Zellen sind oval bis wurstförmig. Die Vermehrung ist stärker als bei den Kulturhefen. Auch trennen sich die Sproßverbände dieser Hefen leichter als die der untergärigen Kulturhefen, deren Zellwände infolge Verschleimung verkleben. Bei obergärigen Kulturhefen fällt dieses Merkmal fort. Die Kahmhefen (Mycoderma) vermehren sich in mehr oder weniger langgestreckten Zellen mit homogenem Plasma, in denen neben großen

Vakuolen oft Fetttröpfchen erscheinen. Sie bilden große, feste Sproßverbände. Da diese Hefen sehr sauerstoffbegierig sind, so wachsen sie vorwiegend am Rande der Flüssigkeit und erstrecken ihr Mycel oft weit über diese hinaus. Die Torulahefen zeichnen sich durch den fast kugeligen Bau ihrer Zellen aus, in denen in dem homogenen Plasma oft ein oder mehrere Fetttröpfchen liegen. Die Größe der Zellen wechselt sehr von der Größe der Kulturhefe bis zu den kleinsten Formen. Ihre Vermehrungsfähigkeit ist außerordentlich groß. Auch Bakterienarten lassen sich in den Tröpfchen- und Adhäsionskulturen durch die Art der Kolonien unterscheiden, wenn auch nicht so gut wie in Gelatinekulturen. Die zuweilen in der Betriebshefe vorkommenden Schimmelpilze, ferner die eine Zwischenstellung zwischen Faden- und Sproßpilzen einnehmenden Monilia-Arten entwickeln sich in diesen Kulturen gut und kennzeichnend.

Um besonders die in erster Linie gefährlichen wilden Hefen der Gattung Saccharomyces nachzuweisen, verfährt man nach dem Vorschlage von Hansen vielfach in der Weise, daß man die Hefe einem Kulturverfahren unterwirft, das die Vermehrung der echten Hefen begünstigt, und das so entstehende Hefengemisch dann zur Sporenbildung bringt. Nach Hansen unterscheiden sich die Saccharomyces-Arten durch die Temperaturgrenzen, innerhalb derer sie Askosporen erzeugen, und durch die Geschwindigkeit, mit der sie dieselben bei derselben Temperatur bilden. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Zeit der Sporenbildung bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur	S. cerevisiae	S. Pastorianus	S. intermedius	S. validus	S. ellipsoideus	S. turbidans
37,5	keine	—	—	—	—	—
36—37	29 Std.	—	—	—	—	—
35	25 „	—	—	—	—	keine
33,5	23 „	—	—	—	keine	31 Std.
31,5	—	keine	—	—	36 Std.	23 „
30	20 Std.	30 Std.	—	—	—	—
29	—	27 „	keine	keine	23 Std.	22 Std.
27,5	—	24 „	34 Std.	35 Std.	—	—
25	23 Std.	—	25 „	28 „	21 Std.	27 Std.
18	50 „	35 Std.	36 „	44 „	33 „	42 „
15	—	50 „	48 „	—	45 „	—
11—12	10 Tage	—	77 „	—	—	5½ Tage
8,5	keine	5 Tage	—	9 Tage	—	9 „
7	„	7 „	7 Tage	—	11 Tage	—
3—4	„	14 „	17 „	keine	keine	keine
0—5	—	keine	keine	—	—	—

Von diesen Hefen sind S. Pastorianus, S. intermedius, S. validus und S. turbidans Krankheitshefen, S. cerevisiae eine obergärige Kulturhefe. Bei den untergärigen Kulturhefen erfolgt die Sporenbildung bei 15—25° erst nach 72 Stunden, so daß man neben ihnen die schneller sporulierenden wilden Hefen nach diesem Verfahren leicht nachweisen kann. Doch ist zu bemerken, daß die angegebenen Zahlen je nach dem Zustande der verwendeten Hefe sich etwas verschieben.

Das Aussehen und die Zahl der Askosporen verschiedener wichtigen Hefearten zeigen folgende Abbildungen:

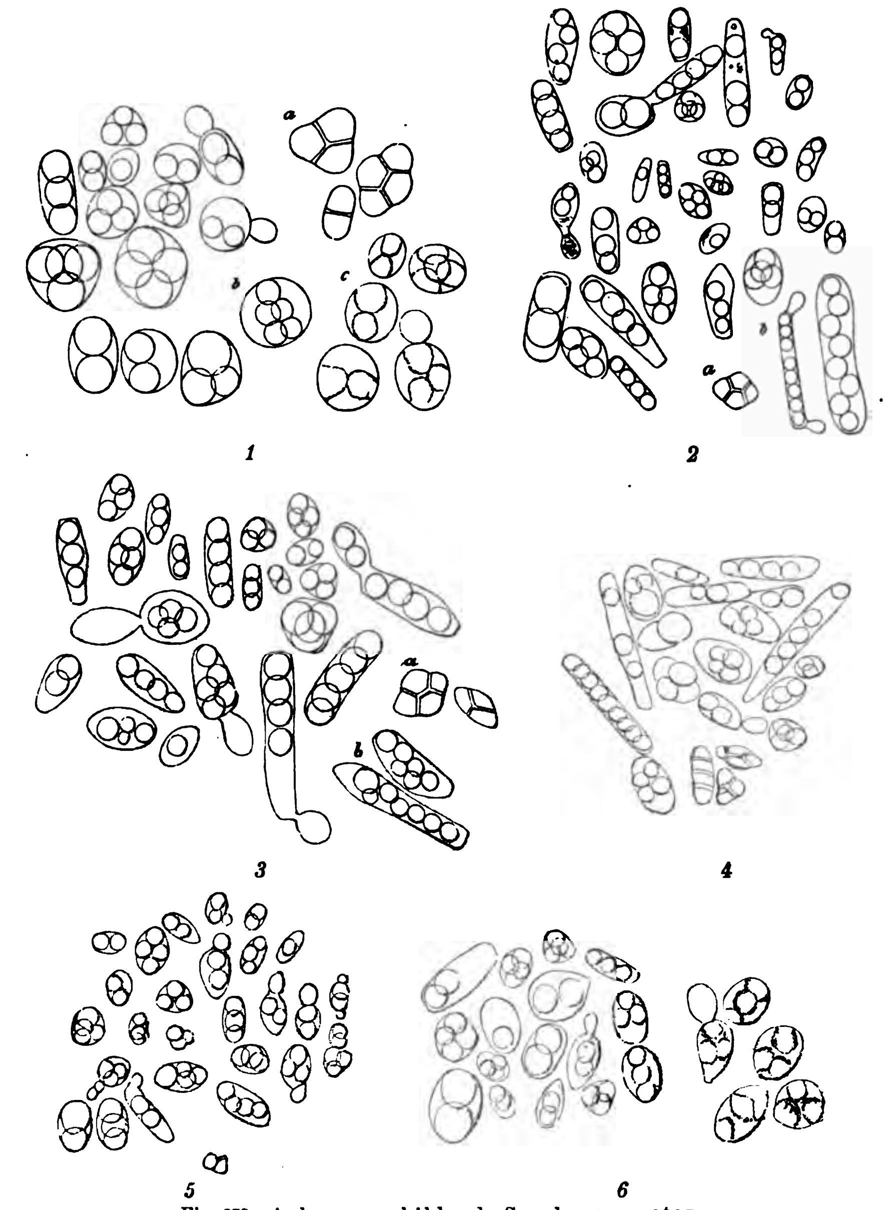


Fig. 278. Askosporenbildende Saccharomyceten.
1. Sacch. cerevisiae, 2. Sacch. Pastorianus, 3. Sacch. intermedius, 4. Sacch. validus, 5. Sacch. ellipsoideus, 6. Sacch. turbidans. — a Zellen mit Scheidewandbildung, b Zellen mit größerer Zahl von Sporen als normal, c Zellen mit deutlichen Anlagen zu Sporen (nach Hansen).

2. Die Entnahme und Versendung der Hefenprobe. Soll Stellhefe einer Brauerei untersucht werden, so muß die Übersendung in einem sterilisierten Gefäß oder Papier

geschehen. Man sterilisiert ein Gefäß oder eine Düte von Filtrierpapier, sowie ein dazu passendes Kuvert durch 3-stündiges Erhitzen auf 150° und übersendet beides in einem zweiten Kuvert der betreffenden Brauerei. In die Düte wird mittels eines reinen, wenn möglich über einem Lampenzylinder oder einem Spirituslämpchen vorher sterilisierten Löffels rasch eine Probe der zu untersuchenden Hefe gegeben, wobei die Düte die Flüssigkeit schnell aufsaugt. Diese gibt man nun in das sterilisierte Kuvert und beide wieder in ein zweites Kuvert.

Soll Bier auf Hefetrübung untersucht werden, so gießt man nach gehörigem Umschütteln der Probe einen Teil desselben in ein Spitzglas und deckt dasselbe mittels eines gut schließenden Deckels zu, oder man scheidet die Hefe durch Zentrifugieren ab.

Bei der Probeentnahme aus Reinzuchtapparaten muß der Hahn, durch den das Bier den Apparat verläßt, gründlich gereinigt werden. Aus jedem Apparat werden kleine sterilisierte Flaschen von 25 ccm Inhalt gefüllt, und zwar die eine mit dem zuletzt ablaufenden Bier, die andere mit der mit frischer Würze angerührten Hefe. Um die Kohlensäure möglichst entweichen zu lassen, werden die Proben vor dem Versand am besten einen Tag mit einem sterilisierten Wattebausch verschlossen stehen gelassen. Beim Versand tritt an seine Stelle ein abgebrannter Kork.

3. Ausführung der biologischen Hefenanalyse. a) Lindners Tröpfchen- und Adhäsionskultur. Zur Ausführung dieser Kulturen braucht man hohlgeschliffene Objektgläser, Deckgläser, Vaseline und Pinsel, Zeichenfeder mit Halter und sterilisierte Würze oder Bier. Die Deckgläser werden erst im Wasserstrahl, dann in Alkohol zwischen den Fingern gereinigt, mit einem Leinwandläppchen abgerieben und durch Flambieren oder durch Einstellen der ganzen Schachtel in den Lufttrockenschrank sterilisiert. Für das Gelingen der Tröpfchenkultur ist es wichtig, daß die Deckgläser einen leichten Fetthauch tragen, wie er durch die beschriebene Art der Reinigung erzielt wird. Für Adhäsionskulturen dagegen müssen die Gläser völlig fettfrei sein und dürfen deshalb nicht zwischen den Fingern gereinigt werden. Um die Höhlung des Objektträgers, die mit einer kleinen Flamme so lange erhitzt wird, bis das Kondenswasser um ihren Rand verschwunden ist, wird dann mit dem steil gehaltenen Pinsel ein weniger breit als hoch angelegter Vaselinestreifen gezogen, auf den man das Deckgläschen mit der abgebrannten Seite auflegt. Darauf wird bei Anlage von Tröpfchenkulturen aus der in Würze oder Bier verteilten Hefe mit einer an einem Glasstab oder Nagel befestigten, durch vorsichtiges Erwärmen (nicht Glühen) sterilisierten Zeichenfeder eine Probe entnommen und eine größere Zahl von Tröpfchen oder auch kurzen Strichen oder Schlangenlinien auf die flambierte

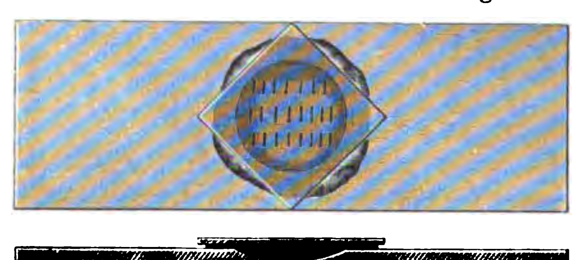


Fig. 279. Tröpfchenkultur.
Die Nährlösung ist in gleichmäßig dünnen Strichen aufgetragen.

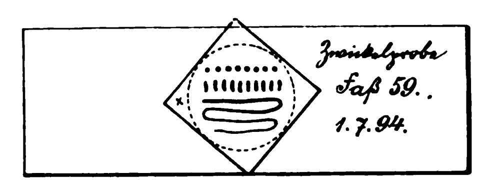


Fig. 280. Tröpfchenkultur im hohlen Objektträger.
Die Flüssigkeit ist in verschiedener Weise aufgetragen.

Seite des Deckgläschens innerhalb des Vaselineringes aufgetragen. Das Gläschen wird dann luftdicht auf den Vaselinering aufgedrückt (vergl. Fig. 279 u. 280). Statt der Zeichenfeder kann man auch Holzstifte oder Zahnstocher benutzen, die man durch Abkochen oder im Trockenschrank sterilisiert.

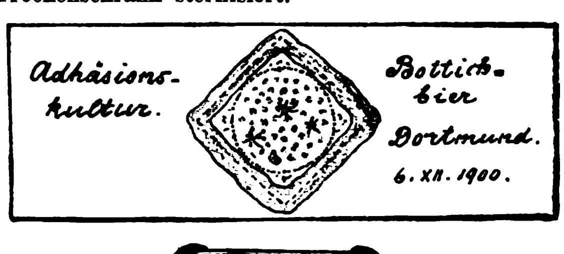


Fig. 281. Die Adhäsionskultur. Die keimhaltige Flüssigkeit ist über das ganze Deckgläschen in dünner Schicht ausgebreitet.

Bei der Adhäsionskultur wird die entnommene Probe über das ganze Deckgläschen in Form einer dünnen Flüssigkeitslamelle verteilt und das Gläschen dann mit Hilfe des quadratischen Vaselinewalles auf den hohlen Objektträger gekittet (Fig. 281).

Bei beiden Arten der Kultur muß man dafür sorgen, daß die Zahl der Zellen nicht zu groß ist, da sich sonst die Vegetationen stören. Andererseits darf die Aussaat auch nicht zu klein sein, da sonst geringe Verunreinigungen der Untersuchung entgehen. Bei richtiger Aussaat entstehen Vegetationsbilder wie in Fig. 282.

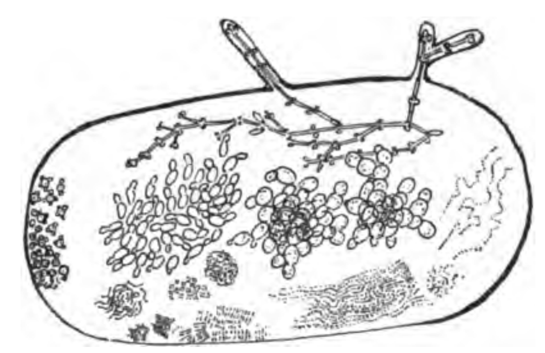


Fig. 282. Entwickelung in einer Tröpfchenkultur. Links Torula, dann wilde Hefe, zwei Kulturhefen, oben eine Mycelhefe, am unteren und rechten Rande Bakterien.

Bei Prüfung der Hefe aus Reinzuchtapparaten empfiehlt Lindner, den Rest der eingesandten Probe acht Tage stehen zu lassen und dann nochmals mikroskopisch und nötigenfalls in der Tröpfchenkultur zu untersuchen, um etwaige geringe Verunreinigungen zu erkennen. Dieses kombinierte Verfahren macht nach seinen Erfahrungen die sonst übliche





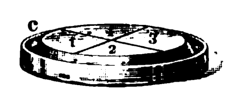




Fig. 283. Apparate zur Sporenkultur der Hefe auf Gipsblöcken. a Blechform zu dem Gipsblock b; c Gipsblock in ein Glasschälchen mit Wasser gebracht; d feuchte Kammer.

Prüfung auf Sporenbildung überflüssig. Lindners Verfahren zeichnet sich außer durch seine Einfachheit dadurch aus, daß sämtliche Arten der in der Hefe enthaltenen Pilze in einem Versuch beobachtet werden können.

Zweckmäßig erweist es sich oft, bei diesem wie bei dem weiter unten beschriebenen Verfahren die Kulturhefe zum größeren Teil aus der Hefenprobe durch Austrocknen auszumerzen. Sie stirbt leichter ab als die wilden Hefen, die dann bei der Kultur auf dem Deckglase schneller hervortreten.

b) Die Untersuchung mittels der Sporenbildung. Um die gefährlichen Saccharomyces-Arten in der Hefe anzureichern, empfiehlt Will bei Anstellhefe eine größere Menge in Würze bei 25° 24 Stunden zu belassen, dann von der trüben Würze einige Kubikzentimeter in frische Würze zu überführen und dieses noch zweimal zu wiederholen. Dadurch wird das Wachstum der wilden Hefe, die gegen Schluß der Gärung noch in der Würze suspendiert ist, begünstigt. Bei Hefe aus Reinzuchtapparaten läßt Will eine größere Menge in einer mit 4% Weinsäure versetzten Rohrzuckerlösung 48 Stunden bei 25° gären und bringt den Bodensatz dann in Würze zur Gärung. Die wilden Hefen vermehren sich in der weinsauren Lösung stärker als die Kulturhefen.

In beiden Fällen wird der an wilden Hefen angereicherte Bodensatz der Würzegärungen zur Prüfung der Sporenbildung auf eine poröse, mäßig feuchte Unterlage gebracht und reichlich gelüftet. Man verwendet zu diesem Zweck meist Gipsblöcke, die durch Eingießen eines Gipsbreies aus gleichen Teilen gebranntem Gips und Wasser in runde, flache, vernickelte Blechformen hergestellt werden. Zur Sterilisation werden die Blöcke eine halbe Stunde in kochendes Wasser gelegt. Die zu untersuchende Hefe muß möglichst frei von Würze sein und dünn aufgetragen werden. Ist die Oberfläche des Gipsblockes groß genug, so können gleichzeitig mehrere Proben untersucht werden. Der Gipsblock wird in ein sterilisiertes Deckelschälchen mit aufgekochtem Wasser gelegt und das Ganze in einer großen Kammer mit feuchtem Fließpapier im Thermostaten bei 25° aufgestellt (Fig. 283).

Zur Feststellung von Bakterien in der Hefe muß in diesem Falle die mikroskopische Untersuchung hinzugezogen werden. Um besonders Pediokokken (Sarcina) nachzuweisen, läßt Claussen 10 ccm $^1/_2$%-ige Fluorwasserstoffsäure auf 2—3 g Hefe eine halbe Stunde einwirken und gibt dann 2—3 Tropfen in Würzegelatine. Die Hefe wird bei diesem Verfahren getötet und man kann so noch sehr geringe Mengen Pediokokken nachweisen. Doch erhält man ein Ergebnis erst in 2—3 Wochen.

Die biologische Untersuchung von Hefe erfordert ein größeres Wissen und praktische Erfahrung in der Hefenkunde. Sie wird daher am besten in den eigens dazu eingerichteten Laboratorien für Gärungsgewerbe vorgenommen werden. Betreffs weiterer Angaben sei auf P. Lindner, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, 4. Auflage, Berlin 1905, verwiesen.

4. Die biologische Untersuchung der Preßhefe. Die in der Bäckerei zum Treiben verwendeten Hefen sind obergärige Hefen der Gattung Saccharomyces. Zuweilen werden sie mit untergäriger Hefe verfälscht. Ihr Wert wird durch ihre Gärkraft bedingt.

a) Untersuchung der Preßhefe auf untergärige Hefe nach Lindner. Zur Anwendung gelangen auch hier Tröpfchen- und Adhäsionskulturen, in denen die obergärigen Preßhefen in sperrigen Sproßverbänden (Fig. 284—287) wachsen, die ziemlich leicht zerfallen, ohne daß die Zellen wie bei der untergärigen Hefe verkleben.

Auf der letzteren Eigenschaft beruht auch die Lindnersche Prüfung mittels der Tropfenkultur. Bei dieser wird die Hefe in Würze fein verteilt und mittels einer sterilen Pipette auf beiden Hälften einer Petri-Schale eine größere Zahl von Tropfen angelegt, deren jeder höchstens eine Zelle enthalten soll (Fig. 288). Die Schale wird durch einen Gummiring luftdicht geschlossen. Schüttelt man eine solche Tropfen-

kultur vorsichtig, so ballt sich die Hefe in den Tropfen, die untergärige Hefe enthalten, flockig zusammen, während die obergärige staubig aufgewirbelt wird.

b) Untersuchung der Preßhefe auf untergärige Hefe nach Bau. Die meisten untergärigen Hefen vergären Melibiose, die meisten obergärigen nicht. Man

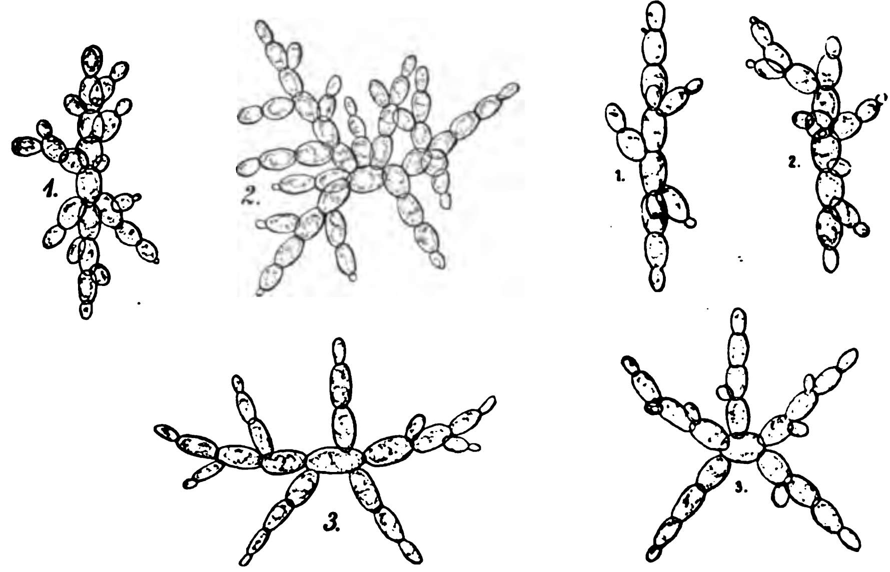


Fig. 284. Keimungsbilder von Preßhefen in der Tröpfchenkultur. 1 und 2 gehören der Rasse XII an, 3 einer Wiener Preßhefe.

Fig. 285. Typen sperriger Sproßverbände. 1, 2 und 3 gehören ebenfalls Wiener Preßhefen an.

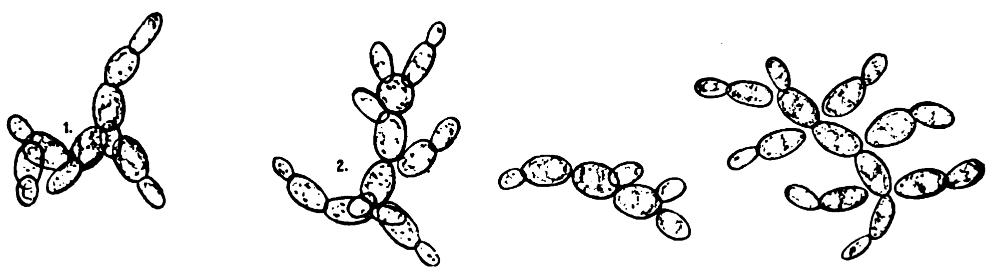


Fig. 286. Keimungsbilder von untergärigen Bierhefen in der Tröpfchenkultur. Typen lockerer Sproßverbände. Die einzelnen Glieder sind nur noch in lockerem Zusammenhang. Kultur nach 24 Stunden.

Fig. 287. Der Verband ist rechts schon sehr gelockert. Die abgefallenen Glieder können später aber wieder miteinander verkleben (Flockenbildung).

verfährt bei dieser Prüfung folgendermaßen: Drei Reagensgläser mit je 10 ccm 1 $^0/_0$-iger Raffinoselösung und 0,4 g Hefe werden mit Watte verschlossen bei 30° aufbewahrt. Nach 24, 48, 72 Stunden wird ein Röhrchen filtriert. 3 ccm des Filtrates werden mit 1 ccm Fehlingscher Lösung 5 Minuten lang gekocht. Ist die überstehende Flüssigkeit in dem nach 24 Stunden geprüften Röhrchen blau, so waren in der Hefe mindestens 10 $^0/_0$ Melibiose vergärende Hefe enthalten. Bleibt

die Blaufärbung erst in dem 48 oder 72 Stunden alten Röhrchen erhalten, so kann man auf 5 bezw. 1 % Unterhefe schließen. Ist die Flüssigkeit nach 72 Stunden gelb, so war die Hefe frei von Unterhefe.

Doch ist dieses Verfahren mit Vorsicht zu verwenden, da es auch Melibiose vergärende Oberhefen bezw. solche nicht vergärende Unterhefen gibt.

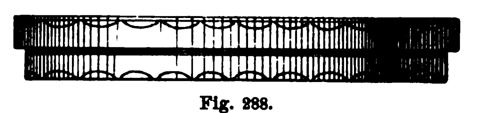


Fig. 288.
Petri-Schale mit Tropfenkultur im Querschnitt.

c) Prüfung der Hefe auf Gärkraft. Um in Gärungsgewerben, insbesondere auch in Bäckereien einen Anhaltspunkt für den Gebrauchswert einer Hefe zu gewinnen, bestimmt man deren Gär- und Triebkraft. Als erstere bezeichnet man die zuckerspaltende Kraft innerhalb eines bestimmten Zeitraumes, als letztere die Lebhaftigkeit des Eintrittes der Gärung unmittelbar nach der Verteilung der Hefe in der Zuckerlösung. Beide werden durch die Menge der entwickelten Kohlensäure gemessen.

Es sind hierfür zwei Verfahren ausgearbeitet: das eine von Meißl, nach welchem die Kohlensäure gewogen, das andere von Hayduck und Kusserow, nach welchem die Kohlensäure volumetrisch bestimmt wird. Ersteres Verfahren verdient nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen den Vorzug.

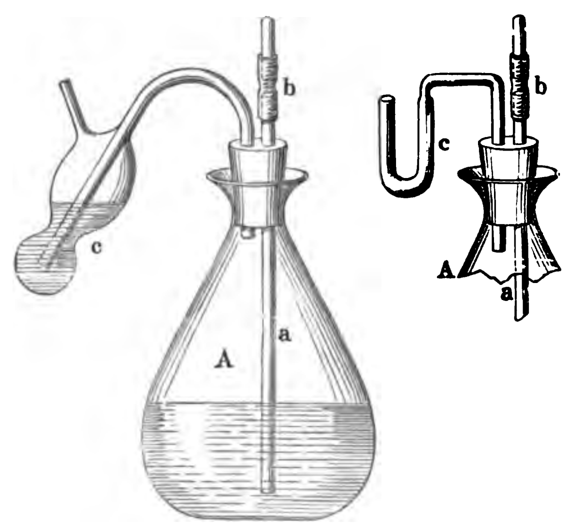


Fig. 289. Gärkolben.

α) Verfahren von Meißl. 400 g Rübenzuckerraffinade, 25 g saures phosphorsaures Ammon ($NH_4H_2PO_4$) und 25 g saures phosphorsaures Kalium (KH_2PO_4) werden fein zerrieben und innig gemengt. Von diesem Gemenge gibt man 4,5 g in ein Erlenmeyer-Kölbchen (Fig. 289 A) von 70—80 ccm Inhalt, welches in einem doppelt durchbohrten Kautschukpropfen ein bis auf den Boden reichendes, am oberen Ende mit Kautschukstöpsel b verschlossenes Röhrchen a und ein kleines Chlorcalciumrohr c oder ein sogenanntes Gärventil c mit etwas Schwefelsäure trägt. Das im Kölbchen befindliche Zuckergemisch wird sodann mit 50 ccm eines eigens hergestellten gipshaltigen Wassers gelöst. Letzteres stellt man her, indem man 30 Teile einer gesättigten Gipslösung mit 70 Teilen destilliertem, luftgesättigtem Wasser verdünnt. Die Sättigung mit Luft geschieht zu dem Zweck, Fehlerquellen zu vermeiden, welche dadurch entstehen könnten, daß das angewendete destillierte Wasser bald mehr, bald weniger Luft enthält. Man führt sie aus, indem man das Wasser in halbvollen Flaschen schüttelt oder Luft durchleitet. In die so hergestellte Lösung bringt man genau 1 g Hefe und verteilt dieselbe durch Schwenken und Zerdrücken mittels eines Glasstabes so weit, daß keine Klümpchen mehr erkennbar sind, sondern

eine gleichmäßige Aufschlämmung hergestellt ist. Darauf wird das Kölbchen samt Inhalt und Kautschukstöpsel b gewogen, in Wasser oder einen Thermostaten von 30° gestellt und 6 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit nimmt man das Kölbchen heraus, kühlt es rasch ab, nimmt den Kautschukstöpsel b weg, saugt Luft durch, um die Kohlensäure völlig auszutreiben, und wägt das Kölbchen samt Zubehör abermals. Der Gewichtsverlust gibt die Menge Kohlensäure an, welche durch Vergärung des Zuckers entstanden ist und ausgetrieben wurde.

Um die Triebkraft einer Hefe mit der einer anderen vergleichen zu können, nimmt Meißl eine Normalhefe an, unter der er Hefe versteht, welche unter den gleichen Bedingungen wie oben 1,75 g Kohlensäure entwickelt. Die Triebkraft dieser Hefe = 100 gesetzt, findet man durch die Proportion 1,75 : n = 100 : x die Triebkraft der Hefe, welche n g Kohlensäure entwickelt, in Prozenten der Triebkraft einer Normalhefe.

Gute Preßhefe gibt 75 bis 85 % Gärkraft.

β) Verfahren von Hayduck und Kusserow. Zu diesem Verfahren verwendet man einen Apparat (Fig. 290), der dem Dumasschen Apparat zur Stickstoffbestimmung, bezw. dem Scheiblerschen Kohlensäure-Bestimmungsapparat (S. 102) ähnlich ist und im wesentlichen aus einem in ccm eingeteilten Meßrohr von 500 ccm Inhalt besteht.

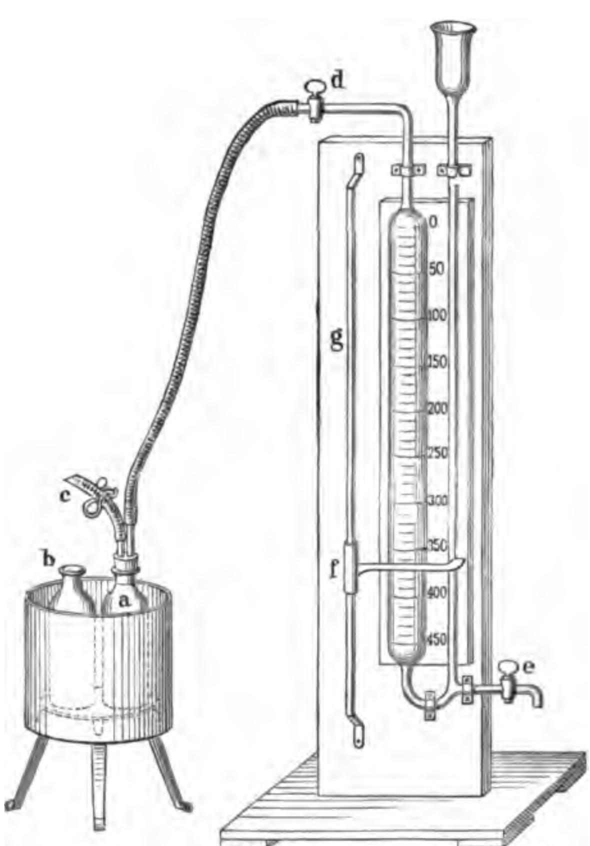


Fig. 290. Apparat zur Ermittelung der Gärkraft nach Hayduck.

Vorerst werden 40 g Rohrzucker in 400 ccm Wasser gelöst, sodann 10 g der zu untersuchenden Hefe abgewogen, in eine Schale gegeben und mittels eines Pistills mit einer kleinen Menge der obigen Zuckerlösung zerrieben, bis keine Klümpchen mehr wahrnehmbar sind. Diese Aufschlämmung gibt man in eine Flasche von 1 l Inhalt, spült die Schale noch ein paarmal mit der Zuckerlösung nach und gießt zuletzt die ganze Zuckerlösung in die Flasche. Der Inhalt wird umgeschüttelt und die Flasche offen in ein Wasserbad von 30° gestellt, in welchem sie 1 Stunde lang stehen bleibt. Erst nach Verlauf dieser Zeit verbindet man die Gärflasche mittels Gummischlauches mit dem inzwischen mit Wasser bis zum Null-Teilstrich gefüllten Meßapparat. Zur Verhinderung der Absorption der Kohlensäure durch Wasser gibt man in den Meßschenkel des Apparates etwas Petroleum, welches sodann bei der

Füllung mit Wasser in niedriger Schicht auf diesem schwimmt. Genau nach einer halben Stunde wird der Hahn der Meßröhre geschlossen, das Wasser in der engen Röhre durch den Hahn e (Fig. 290) so weit abgelassen, daß es mit der Höhe des Wassers bezw. der Petroleumschicht in der weiten Röhre gleich steht, und nun die Anzahl ccm, welche die entwickelte Kohlensäure ausfüllt, abgelesen. Bei dem Kusserowschen Apparat liest man die Menge des durch die Kohlensäure verdrängten, in einem geteilten Meßzylinder aufgefangenen Wassers ab. Diese Zahl kann dann entweder direkt als Ausdruck der Gärkraft der Hefe angegeben werden, oder man berechnet das Gewicht des durch 100 g Hefe zersetzten Zuckers, indem man die gefundene Zahl ccm Kohlensäure mit dem Faktor 0,03841 multipliziert. (342 g Rohrzucker liefern bei vollständiger Vergärung 176 g Kohlensäure, und da 1 ccm Kohlensäure 0,001977 g wiegt, so ist das Gewicht des Rohrzuckers, welches nötig ist, um 1 ccm Kohlensäure zu liefern: $\frac{342}{176} \times 0{,}001977 = 0{,}003841$ g.)

B. Bier.[1])

Bier ist ein durch Gärung aus Gerstenmalz — oder zum geringen Teil für bestimmte Sorten aus Weizenmalz —, Hopfen, etwas Hefe und Wasser hergestelltes, noch in schwacher Nachgärung befindliches Getränk, welches neben unvergorenen, aber zum Teil noch vergärbaren Extraktstoffen als wesentliche Bestandteile Alkohol und Kohlensäure[2]) enthält.

Man unterscheidet:

1. Je nach Art des verwendeten, bei niedrigen oder höheren Temperaturen gedarrten Malzes helle und dunkle Biere. Tiefdunkle Färbungen werden durch gebranntes Malz (Farbmalz), oder gebrannte Körnerfrüchte (Gerste), oder durch gebrannten Zucker (Zuckercouleur), oder durch überhitzte Würze erzielt.

2. Je nach der Art der Gärung obergärige Biere, bei denen die Gärung bei höheren Temperaturen in kürzerer Zeit verläuft und die Hefe oben abgeschieden wird (z. B. Weißbier, Gose, westfälisches Altbier, belgische und englische Biere), und untergärige Biere, für welche die Gärung bei niedrigeren Temperaturen und längerer Gärdauer vorgenommen wird und die Hefe sich unten absetzt.

3. Je nach der Stärke der Stammwürze Dünnbiere oder Abzugbiere (mit 8 bis 11 % Stammwürze) und solche mit mehr Stammwürze (12—20 %). Erstere pflegen nach kürzerer Lagerung (als Winter- oder Hefenbiere), letztere nach längerer Lagerung (als Lager- oder Sommerbiere) in den Handel gebracht zu werden. Letzterer Unterschied verschwindet aber immer mehr.

4. Je nach dem Vergärungsgrad und der Stärke der Stammwürze weinige, d. h. alkoholreiche und extraktarme (wie Märzenbier) und vollmundige extraktreiche, wenig vergorene Biere, zu welchen letzteren z. B. Salvator- und Bockbier gehören. Doppeltbier nennt man an einzelnen Orten ein im Vergleich zu dem ortsüblichen Bier stärker eingebrautes, vorzugsweise obergäriges Bier.

Das Pilsener Bier pflegt stärker gehopft zu sein.

Im übrigen werden die Biere meistens nach den Produktions-Orten (als Münchener, Dortmunder, Pilsener usw.) unterschieden.

5. Bei einigen anderen Bieren wird z. B. die Verzuckerung durch Pilzenzyme (wie beim japanischen Reisbier) oder die Vergärung durch Schimmelpilzhefen (Jopenbier) oder Spalthefen (Hirsebier der Neger) bewirkt.

---

[1]) Vergl. Vereinbarungen z. einheitlichen Untersuchung usw. Heft III, 1902; Berlin bei Jul. Springer.

[2]) Einige Biere, wie Alt-Ale usw., sind fast frei von Kohlensäure.

I. Ersatzstoffe und Verfälschungen des Bieres.

1. Ersatzstoffe für Gerste. Als Ersatzstoffe für Gerste, und zwar, wenn deren Verwendung nicht, wie in Bayern, Württemberg und Baden, gesetzlich verboten ist, kommen als erlaubte Ersatzstoffe der Gerste in Betracht: Reis, Mais, Hirse, Hafer und andere stärkemehlhaltige Früchte, deren Stärke durch die in dem gleichzeitig verwendeten Gersten- oder Weizenmalz vorhandene überschüssige Diastase löslich gemacht und zum Teil in vergärbaren Zucker übergeführt wird.

Während diese Ersatzstoffe zugestanden werden können, zumal wenn die Biere durch bezeichnende Zusätze, als z. B. Reis-, Mais-Bier usw., vom Gerstenbier unterschieden werden, so sind andere Ersatzstoffe für Gerste, wie Rohrzucker, Stärkezucker, Maltose, Sirupe, Pflanzenextrakte (Süßholz), für ein Getränk mit der Bezeichnung „Bier" nicht zulässig, weil sie dem Bier eine vom Gerstenbier völlig abweichende, fremdartige Beschaffenheit erteilen.

Die Verwendung der künstlichen Süßstoffe, wie Saccharin, Dulcin usw., ist nach dem Gesetz vom 7. Juli 1902 in Deutschland verboten.

2. Ersatzstoffe für Hopfen. Als erlaubter Ersatzstoff kommt nur der Hopfenextrakt in Betracht.

Alle sonstigen Bitterstoffe und Gerbstoffe sind als unerlaubt zu bezeichnen.

3. Zusatz von Mineralstoffen. Dem Biere zugehörig sind auch die in dem betreffenden Brauwasser vorhandenen gelösten Stoffe, besonders die gelösten Mineralstoffe, von denen Calciumsulfat und Calciumkarbonat bis zu einer gewissen Menge als vorteilhaft angesehen werden. Der Zusatz dieser Salze zu salzarmem Wasser kann daher nicht als unerlaubt angesehen werden, wie ebensowenig die Verwendung von Kochsalz zu gewissen Bieren (z. B. englischen) und in einzelnen Gegenden mit salzreichen Quellen.

Die Salze sind aber während des Brauvorganges zuzusetzen; der Zusatz derselben zum fertigen Biere ist unzulässig, nicht minder der Zusatz von Alkalien oder Alkalikarbonaten zur Abstumpfung von freier Säure oder zur Erhöhung des Kohlensäuregehaltes. Ebenso ist der Zusatz von fremden Säuren unzulässig.

4. Zusatz von Farbmitteln. Der Zusatz von organischen Farbstoffen ist als Fälschung anzusehen; auch die Verwendung von Zuckercouleur ist verwerflich, weil statt dessen Farbmalz und gebranntes Getreide als naturgemäßere Farbmittel angewendet werden können.

5. Zusatz von Gärungserzeugnissen. Der Zusatz von im Laufe der Gärung entstehenden Stoffen, wie Alkohol, Glyzerin und Kohlensäure, ist unerlaubt und als Verfälschung anzusehen, weil diese Stoffe dem Bier eine von der normalen abweichenden Beschaffenheit verleihen, welche der Genießer nicht erwartet.

6. Die Verwendung von Frischhaltungsmitteln. Ein gut ausgelagertes Bier aus reinen Gärungen, das nur mehr wenig Hefe — nicht wahrnehmbar in der Schwebe — enthält, zeigt, in reinen, pilzfreien Gefäßen aufbewahrt und vor äußerer Infektion geschützt, eine große Haltbarkeit.

Aus dem Grunde sind alle Frischhaltungsmittel, wie Salizylsäure, saurer schwefligsaurer Kalk, saures schwefligsaures Natron oder Kali, Flußsäure und Fluorverbindungen, Wasserstoffsuperoxyd, Borsäure und borsaure Salze, Benzoesäure und Saccharin usw., verwerflich und deren Verwendung als Fälschung zu betrachten.

Ein natürliches Frischhaltungsmittel des Bieres bildet die Kohlensäure. Das Einpressen von flüssiger Kohlensäure in das Bier, das sog. Karbonisieren eines schal gewordenen Bieres kann jedoch nicht gut geheißen werden (vergl. unter 5).

Hierunter fällt nicht die Verwendung der flüssigen bezw. komprimierten Kohlensäure zum Ausschank des Bieres als Verdrängungsmittel an Stelle von Luft. Diese Art Verwendung der Kohlensäure muß sogar als vorteilhaft bezeichnet werden.

Ebenso unschädlich ist das Pasteurisieren oder Erwärmen des Bieres auf 50—70° in geschlossenen Flaschen oder Gefäßen (Metallfässern), ohne daß der Kohlensäuregehalt

beeinträchtigt wird. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß hierdurch außer den Organismen auch die von diesen abstammenden Enzyme abgetötet werden, die vielleicht für die Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit nicht ohne Bedeutung sind.

II. Bierkrankheiten.

Da das Bier beim Lagern, und zwar bei höheren Temperaturen mehr als bei niederen, schwach nachgärt, so erleidet es eine fortwährende Veränderung, wenn diese auch für gut ausgelagertes Bier mit mäßigem unvergorenen Extraktrest nur gering ist. Diese Nachgärung ist für die Entwickelung und Güte des Bieres sogar notwendig und nicht schädlich, wenn sie durch Kulturhefe hervorgerufen wird. Ein ursprünglich schlecht vergorenes Bier kann unter diesen Umständen durch Hefe sich trüben, aber später in der Ruhe und Kälte wieder klar werden.

Neben diesen natürlichen und notwendigen Veränderungen treten aber häufig im Bier noch krankhafte Veränderungen auf, die hervorgerufen werden können:

1. Durch Bakterien, Pilze, Enzyme usw. Die Kulturhefe wird von den verschiedensten Mikroorganismen begleitet, die, wenn sie in größerer Anzahl vorhanden sind, verschiedene krankhafte Erscheinungen hervorrufen können, wie z. B. einen bitteren, bittersüßen, säuerlichen, obstartigen oder auch fauligen Geschmack, verbunden mit einem dem gesunden Bier nicht eigenen Geruch, ferner starke Säuerung durch das Überhandnehmen von Säurebakterien; gleichzeitig kann die Viskosität des Bieres sich ändern und letzteres fadenziehend[1]) werden; auch tritt mitunter eine Änderung der Farbe und Verfärbung auf.

Die Art und Natur der die Bierkrankheiten verursachenden Mikroorganismen ist bis jetzt noch nicht bekannt, jedoch ist sicher, daß ihr Umsichgreifen durch Unreinlichkeit im Betriebe, unzweckmäßige Brauführung, durch das Wasser, die Luft, durch zu lange Lagerung und durch fehlerhafte Behandlung beim Lagern begünstigt oder hervorgerufen wird.

2. Durch Fabrikationsfehler; hierzu gehören:

a) Die Stärketrübungen, die entstehen, wenn nicht alle Stärke in Zucker und in die sich mit Jod nicht färbenden Dextrine umgewandelt sind; diese Trübungen, von Stärke bezw. Erythrodextrin herrührend, nehmen mit der Vermehrung des Alkohols durch die fortschreitende Nachgärung zu. Die aus nicht genügend aufgeschlossener Würze hergestellten Biere geben gleichzeitig eine bessere Nährlösung für gewisse, die Hefe verunreinigende Mikroorganismen und fördern deren Entwickelung und schädliche Wirkung.

b) Die Glutin- und Eiweiß-Trübung. Erstere tritt beim Abkühlen des Bieres auf und verschwindet beim Erwärmen, ist also vorübergehend; die durch Eiweiß bewirkte Trübung ist bleibend.

Diese Ausscheidungen sind durch eine eigenartige Beschaffenheit des Rohstoffes (zu stickstoffreiche Gerste), oder durch die Bereitung und Lagerung des Malzes, oder durch ein unzweckmäßiges Maisch- und Sudverfahren — die Ursachen sind noch nicht genügend aufgeklärt — bedingt. Die ausgeschiedenen Eiweißkörper schließen die im Bier vorhandenen Hefen und Bakterien mit ein.

c) Die Harztrübung, die im Verlauf der Nachgärung und Lagerung auftritt, in einer Ausscheidung kleiner Harztröpfchen besteht und sich als staubige Suspension zeigt; ferner die Gummitrübung, häufig verbunden mit Eiweißtrübung; sie macht das Bier schleierig und kann durch geeignete Erwärmung vermindert, wenn auch nicht vollständig aufgehoben werden.

Die Harz- wie Gummitrübung treten nur bei hellen Bieren auf.

d) Das Schalwerden der Biere durch Verlust von Kohlensäure infolge schlechter Kellerführung, sei es infolge zu langen Lagerns oder einer zu hohen Temperatur in den Kellerräumen. Da die Kohlensäure konservierend wirkt, so zeigen diese Art Biere nur eine geringe Haltbarkeit, schlagen um und werden ungenießbar.

3. Bierkrankheiten durch schlechte Korksubstanz, vorwiegend bei Flaschenbier.

---

[1]) Fadenziehende Biere werden unter Umständen bei längerer Lagerung ohne wesentliche Einbuße an Geschmack wieder normal.

III. Untersuchung des Bieres.

A. Probenentnahme.

Die Probenentnahme des Bieres soll derart geschehen, daß Veränderungen desselben während und nach der Probenentnahme möglichst hintangehalten werden, sofern dadurch die chemische Untersuchung beeinträchtigt wird. In der Brauerei hat die Entnahme aus dem Lagerfaß zu geschehen, und zwar mittels eines als Heber dienenden reinen oder vorher innen und außen mit Chlorkalklösung desinfizierten und hierauf gründlich gespülten Schlauches. Besser ist es noch, das Faß an einer außen sorgfältig gereinigten Stelle ziemlich weit unten anzubohren und den herausspringenden Strahl erst nach kurzem Laufenlassen aufzufangen. Aus Schankfässern bei den Wirten soll in ähnlicher Weise das Bier mit sterilem Schlauch oder Heber entnommen werden, niemals aus den benutzten Hähnen, deren Reinheitszustand selten die Gefahr einer Infektion des Bieres ausschließt.

Zur Aufnahme der Proben sind reine Flaschen aus dunklem Glase hellen Glasflaschen vorzuziehen. Steinkrüge dürfen nicht verwendet werden.

Die Korke und Patentverschlüsse müssen sorgfältig gereinigt sein. Korke sind vorher einige Zeit in Wasser zu kochen, dann auszupressen und gehörig abzuspülen, sowie erst dann zum Verschluß zu verwenden, wenn sie genügend abgetrocknet sind. Gummiverschlüsse und Patentverschlüsse, sowie solche mit Suberiteinlage können verwendet werden, sofern es sich nicht um Geschmacksproben handelt. Der Gummigeschmack läßt eine scharfe Kostung nicht zu. Sehr zu empfehlen ist es, sich behufs Verschlußes der Flaschen guter, mit heißem Paraffin getränkter Korke zu bedienen.

Die Bierproben sind stets sofort nach Füllung der Flaschen luft- und wasserdicht zu verschießen, zu siegeln und zu bezeichnen. Das Aufsetzen von Zinnkapseln auf die Flaschen ist nicht zulässig, es sei denn, daß der Kopf der verschlossenen Flasche bis 3 ccm unter dem oberen Rande vorher in geschmolzenes Paraffin oder Siegellack oder Pech getaucht war. Der Korkstopfen soll stets dicht über dem Rande der Flasche oben abgeschnitten werden. Beim Eintreiben der Korke in die Flasche mittels einer Korkpresse ist die letztere da, wo sie mit dem Pfropfen oder der Flasche in Berührung kommt, sorgfältig zu reinigen und pilzfrei zu machen. Die Pfropfen dürfen dann nicht, wie dies häufig geschieht, unter den Flaschenrand hineingeschlagen werden, so daß eine Mulde entsteht; war dies dennoch der Fall, so ist diese Vertiefung mit heißem Pech oder Siegellack auszufüllen.

Gefüllte und verschlossene Flaschen müssen außen noch abgewaschen werden, weil die anhängenden Bierreste sonst einen guten Nährboden für Pilzvermehrungen abgeben.

Von jedem Biere sind mindestens zwei Flaschen von je 500—750 ccm zu füllen, oder nach Umfang der Untersuchung auch noch mehr.

Bei der Versendung sind die genommenen Bierproben möglichst vor Wärme zu schützen; es empfiehlt sich daher, sie sofort in Eis und Holzwolle oder ähnliche rein gehaltene Stoffe zu verpacken.

Im Laboratorium dürfen Bierproben, wenn sie nicht gleich untersucht werden, nicht in einem warmen und hellen Raum aufbewahrt werden, sondern sie sind im kühlen Keller oder Eisschrank im Dunkeln aufzustellen, nicht zu legen. Bier wird nämlich im Lichte rascher verändert als im Dunkeln.

Die Untersuchung des Vergärungsgrades und der regelmäßigen Bierbestandteile ist innerhalb acht Tagen vom Tage der Probenentnahme an zu bewirken. Zeigt sich alsdann schon ein starker Druck in der Flasche, so war bereits Nachgärung eingetreten.

B. Chemische Untersuchung des Bieres.

Für die Untersuchung des Bieres ist zu beachten:

1. Daß das Bier, da es eine sehr veränderliche Flüssigkeit darstellt, in tunlichst frischem Zustande untersucht und während der Untersuchung kühl aufbewahrt werden muß.

2. Daß das Bier für alle Bestimmungen von Kohlensäure befreit werden muß.

Das geschieht in der Weise, daß man das Bier, wenn es die Laboratoriums- oder Beobachtungstemperatur angenommen hat, entweder in einem halbgefüllten Kolben einige Zeit schüttelt oder aus einem großen Becherglase in ein anderes gießt und dann 3-mal unter Bedecken des Trichters filtriert.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Dieselbe geschieht entweder mittels einer genauen Westphalschen Wage oder mittels des Pyknometers bei 15° (vergl. S. 449) und hat vorwiegend den Zweck, die in Volumprozenten gefundenen Werte auf Gewichtsprozente umrechnen zu können. Mitunter dient das spezifische Gewicht auch zur Bestimmung des scheinbaren Extraktgehaltes nach der Tabelle von K. Windisch.

2. Bestimmung des Alkohols und Extrakts. Der Extrakt kann zwar durch Eindampfen von 10—20 ccm Bier und Trocknen bei 105° (oder besser im Wasserbade und Wasserstoffstrom) bis zur Gewichtsbeständigkeit direkt bestimmt werden, indes ist diese Art der Bestimmung bei der leichten Zersetzlichkeit der Extraktstoffe nicht genau. Es empfiehlt sich vielmehr, den Extraktgehalt indirekt zu bestimmen und die Bestimmung mit der des Alkohols zu verbinden.

75 ccm des entkohlensäuerten Bieres werden genau gewogen, mit noch 10 bis 15 ccm Wasser versetzt und unter Vorlage eines Pyknometers von etwa 50 ccm Inhalt destilliert, bis die Flüssigkeit im Pyknometer die Skala oder die Marke erreicht hat. Der Rückstand des Destillates, der Extrakt, wird genau auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt, durchgemischt und davon das spezifische Gewicht bestimmt. Aus der Extrakttabelle von Schultze-Ostermann No. XV oder der von Balling No. XIII (im Anhange) wird hierzu die Extraktmenge in Gewichtsprozenten gefunden.

Das Destillat im Pyknometer wird genau bei 15° auf die Marke eingestellt oder der Stand der Flüssigkeit auf der Skala abgelesen und dann gewogen, wodurch man das spezifische Gewicht des Destillates erhält. Die diesem entsprechende Alkoholmenge findet man nach der Hehnerschen Alkoholtabelle No. XVII (am Schluß); die gefundene Zahl mit dem Gewichte des Destillates multipliziert und durch das Gewicht des destillierten Bieres dividiert, ergibt die Gewichtsprozente Alkohol:

$$A = \frac{D \, . \, d}{g} = \frac{\text{Gewicht des alkoholischen Destillates} \times \text{Alkohol-}\%\text{ der Tabelle}}{\text{Gewicht des entkohlensäuerten Bieres}}.$$

Hierzu ist noch zu bemerken:

1. Eine Neutralisation des Bieres zur Bindnng der Säure ist nicht nötig.

2. Wenn sich in dem Destillationsrückstand flockige Abscheidungen (von Eiweiß) gebildet haben, so wird die auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllte Extraktlösung vor der Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch ein trocknes Filter filtriert. Ein nennenswerter Fehler entsteht hierdurch nicht.

3. Der Bierextrakt darf sich mit Jodjodkaliumlösung (1 g Jod und 4 g Jodkalium für 1 l) weder blau (von Stärke) noch rötlich-blau (von Erythrodextrin) färben.

Bei dunklen Bieren werden 5 ccm der Extraktlösung mit 25 ccm Alkohol vermischt und stark geschüttelt; der Alkohol wird von dem Gerinnsel abgegossen, darauf im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in 5 ccm destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung mit Jodjodkaliumlösung geprüft.

4. Den Alkoholgehalt kann man für viele Zwecke mit genügender Genauigkeit indirekt, nämlich durch Division des spezifischen Gewichtes des ursprünglichen Bieres durch das des entgeisteten Bieres, berechnen (vergl. S. 675). Der Quotient beider Zahlen gibt nämlich das spezifische Gewicht des im Biere enthaltenen Weingeistes. Wenn man daher zu der

erhaltenen Zahl den entsprechenden Alkohol in der Tabelle XVII sucht und letztere Zahl durch das spezifische Gewicht des Bieres dividiert, erhält man den Alkoholprozentgehalt des Bieres.

3. Extraktgehalt der Stammwürze und Vergärungsgrad. Aus Extrakt- und Alkoholgehalt des Bieres läßt sich der Extraktgehalt der ursprünglichen Würze, der sog. Stammwürze, sowie der Vergärungsgrad des Bieres berechnen. Man findet ersteren schon annähernd durch Verdoppelung des Alkoholgehaltes und Addition dieser Zahl zum Extraktgehalt, genauer jedoch durch die Formel:

$$\text{Extraktgehalt der Stammwürze } e = \frac{100\,(E + 2{,}0665\;A)}{100 + 1{,}0665\;A},$$

und den Vergärungsgrad durch die Formel:

$$100\left(1 - \frac{E}{e}\right),$$

worin E den Extrakt-, A den Alkoholgehalt des Bieres bedeutet.

Da während der Gärung etwas Alkohol verdunstet, so stimmt die so berechnete Zahl nur annähernd mit dem wirklichen Extraktgehalt der ursprünglichen Stammwürze.

4. Bestimmung des Zuckers (Rohmaltose). Das entkohlensäuerte Bier wird auf seine etwa 4-fache Menge verdünnt, davon werden 25 ccm mit 50 ccm Fehlingscher Lösung kalt gemischt, zum Kochen erwärmt und dann noch 4 Minuten im Kochen erhalten. Man verfährt weiter nach S. 229, liest die dem Kupfer entsprechende Menge Maltose aus Tabelle VI (am Schluß) ab und rechnet die für 100 ccm Bier erhaltene Menge Maltose durch Division mit dem spezifischen Gewicht des Bieres in Gewichtsprozenten um.

Da das Bier außer Maltose auch noch andere, Fehlingsche Lösung direkt reduzierende Kohlenhydrate, wie Isomaltose usw., enthält, so gibt vorstehende Bestimmung nur einen Ausdruck für den Rohmaltose-Gehalt des Bieres.

Man pflegt daher statt der Maltose bezw. des Zuckers die noch vergärbaren Stoffe auch in der Weise zu bestimmen, daß man das Bier aufkocht, mit 2 $^0/_0$ abgepreßter Hefe (Typus Frohberg) versetzt und nach 24-stündiger Gärung auf Extraktgehalt untersucht. Die Differenz zwischen dem wirklichen Extrakt vor und nach der Gärung gilt als Gehalt an vergärbaren Stoffen. A. Bau[1]) will gefunden haben, daß Saazer Hefe[2]) die Isomaltose nicht vergärt, während dieses von der gewöhnlichen Bierhefe (Typus Frohberg) geschieht. Er glaubt daher in der getrennten Anwendung beider Hefen in Reinkultur ein Mittel auch zur Bestimmung der Isomaltose gefunden zu haben.

5. Bestimmung des Dextrins. 50 ccm Bier werden mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht versetzt, das Ganze auf 200 ccm gefüllt und unter Aufsetzen eines langen, weiten Glasrohres als Kühler 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad invertiert. Darauf wird die Lösung mit Natronlauge neutralisiert, auf 250 ccm, bei extraktreichen Bieren auf 300 ccm, aufgefüllt und die gebildete Glukose in 25 ccm mit Fehlingscher Lösung, wie S. 230 angegeben, bestimmt. Die gefundene Menge Glukose, mit 20 bezw. 24 multipliziert und mit dem spezifischen Gewicht des Bieres dividiert, ergibt die in 100 g Bier durch Inversion gebildete Menge Glukose. Diese ist aber nicht durch die Dextrine des Bieres allein, sondern auch durch die noch vorhandene Maltose entstanden, weshalb man zur Berechnung der ersteren die aus der gefundenen Menge Maltose entstandene Menge Glukose $\left(\text{Maltose} \times \frac{20}{19}\right)$ von der Gesamtglukose in Abzug bringen muß. Der Rest mit $^9/_{10}$ multipliziert, ergibt dann die im Bier enthaltene Menge Dextrin in Gewichtsprozenten (vergl. „Würze" S. 718, No. 3).

[1]) Chem.-Ztg. 1893, **17**, 499.

[2]) Zu beziehen von Dr. Rob. Muencke in Berlin NW., Luisenstraße 58.

In den meisten Fällen genügt es, das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker (Z : NZ) der ursprünglichen Würze, der Stammwürze, festzustellen, um sich ein Bild von der Zusammensetzung des Extraktes und der Güte des verwendeten Malzes zu verschaffen. Zu diesem Zwecke werden die gefundenen Gewichtsprozente Maltose von den Gewichtsprozenten des Extraktes im Bier abgezogen, wodurch man die Menge des NZ in der ursprünglichen Würze (Stammwürze) erhält. Diese, vom Extraktgehalt der Stammwürze abgezogen, ergibt die ursprünglich vorhandene Menge Z (Maltose), und nun stellt man das Verhältnis Z : NZ = 1 : x fest. Dieses soll bei richtig abgedarrten Malzen zwischen 1 : 0,46 und 1 : 0,54 betragen.

6. Bestimmung des Stickstoffs. 20 ccm Bier werden in einem Kjeldahl-Kolben auf dem Wasserbade eingedunstet, dann 20 ccm der für das Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungsverfahren vorgeschriebenen Schwefelsäure, sowie 1 Tropfen Quecksilber zugesetzt und nun, wie oben S. 138 angegeben, behandelt.

Bei extraktreichen Bieren kann man den größeren Teil des Zuckers vorher mit einer Spur Hefe vergären, weil sonst beim Zusatz von Schwefelsäure leicht ein Überschäumen statthat.

7. Bestimmung der Säure. a) Gesamtsäure ausschließlich Kohlensäure. 100 ccm Bier werden in einem Becherglase oder besser einer Porzellanschale unter stetem Umrühren schwach ($^1/_2$ Stunde lang auf etwa 40°) erwärmt, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben. Sodann wird mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge nach dem Tüpfelverfahren auf neutralem Lackmuspapier titriert. Die gefundenen ccm mit dem Faktor 0,009 multipliziert, ergeben die Prozente Milchsäure, oder man gibt die Säuremenge nur in ccm Normallauge für 100 g Bier an.

Man kann sich als Indikator auch einer roten Phenolphthaleinlösung bedienen, welche nach E. Prior wie folgt hergestellt wird:

1 Teil Phenolphthalein wird in 30 Teilen Weingeist von 30 Volumprozent gelöst; 12 Tropfen dieser Flüssigkeit werden in 20 ccm ausgekochtes Wasser gebracht und mit 0,2 ccm $^1/_{10}$ N-Alkalilauge rot gefärbt. Von dieser roten Flüssigkeit, welche stets frisch zu bereiten ist, wird je ein Tropfen in Porzellannäpfchen gebracht und das mit dem Normal-Alkali titrierte Bier tropfenweise zugegeben, bis ein Tropfen dieser Flüssigkeit die Phenolphthaleinlösung nicht mehr entfärbt.

b) Essigsäure. Dieselbe wird am besten nach dem Verfahren von Landmann bei Zugabe von etwas Tannin unter Einleiten von Wasserdämpfen abdestilliert und im Destillat entweder nur qualitativ nachgewiesen oder durch Titration mit $^1/_{10}$ Normallauge bestimmt, wobei 1 ccm $^1/_{10}$ Lauge = 0,006 g Essigsäure entspricht. Der qualitative Nachweis geschieht durch Einengen des Destillats mit etwas Natronlauge, Versetzen mit gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Alhohol, worauf sich der bekannte Geruch nach Essigsäure-Äthylester einstellt.

c) Bestimmung der Kohlensäure. Wenngleich sich der Kohlensäuregehalt nach dem Geschmack des Bieres annähernd beurteilen läßt, so ist doch in vielen Fällen eine quantitative Bestimmung desselben erwünscht.

Man bestimmt die Kohlensäure in einfacher Weise dadurch, daß man durch eine bestimmte Gewichtsmenge Bier einen kohlensäurefreien Lufstrom leitet und die Kohlensäure in Barytwasser auffängt, aus welchem sich das kohlensaure Baryum ausscheidet. Dieses kann entweder als solches gewogen oder durch Schwefelsäure in schwefelsaures Baryum übergeführt und letzteres gewogen werden.

Zur genauen Bestimmung der Kohlensäure nimmt man am besten vom Fasse selbst eine Probe. Zu diesem Zwecke macht man einen Kochkolben von etwa 500 ccm Inhalt, der in einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen eine bis auf den Boden

reichende, unten umgebogene, und eine kurze, schwach gebogene Röhre trägt, oder ein zylindrisches Gefäß von verzinntem Kupfer mit 2 Messinghähnen an der Decke des Gefäßes von nachstehender Form (Fig. 291) luftleer, verschließt die an den Röhren befindlichen Schläuche mittels gut schließender Quetschhähne und tariert. Der Schlauch des langen Rohres wird sodann in geeigneter Weise mit einem in das Faß zu bohrenden Hahn verbunden und nun dieser Hahn und der Quetschhahn am langen Rohr geöffnet. Hat sich auf diese Weise der Kolben mit etwa 300 ccm Bier gefüllt, so wird der Quetschhahn wieder geschlossen.

Die Menge des eingefüllten Bieres wird gewogen, die Kohlensäure durch Erwärmen ausgetrieben und in Liebig- oder Geißlerschen Kaliapparaten aufgefangen. Zu diesem Zweck stellt man folgenden Apparat zusammen:

Der Kochkolben oder das nebenstehende verzinnte Kupfergefäß wird auf einen Dreifuß gestellt, auf dem er bezw. es später erwärmt werden kann. Der Schlauch am langen Rohr wird bei geschlossenem Ventil mit einem Rohr verbunden, das mit Natronkalk gefüllt ist und den Zweck hat, die später durchzusaugende Luft von Kohlensäure zu reinigen. Der Schlauch am kurzen Rohre des Gefäßes erhält einen zweiten Quetschhahn und wird mit einem Rückflußkühler verbunden. Dieser steht weiter mit einem Chlorcalciumrohr, einem Liebig- oder Geißlerschen Kugelapparat, der mit Schwefelsäure gefüllt ist, und darauf mit einem solchen, der Kalilauge enthält, dann mit einem Kugelröhrchen, das Kalistücke enthält, und schließlich wieder mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung.



Fig. 291. Vorrichtung zum Einfüllen des Bieres für die Kohlensäurebestimmung.

Der Kalikugelapparat und das mit Kalistücken gefüllte Kugelrohr werden vor der nachfolgenden Ausführung der Bestimmung gewogen.

Schließt der so zusammengestellte Apparat luftdicht, so wird von den beiden geschlossenen Quetschhähnen zwischen Kühler und Kochkolben der dem letzteren nächstbefindliche geöffnet und darauf der andere nur wenig und vorsichtig, um die im Kolben einen Druck verursachende Kohlensäure langsam nach den Absorptionsapparaten entweichen zu lassen. Ist dies geschehen, so wird die noch gelöste Kohlensäure durch vorsichtiges Erwärmen und darauffolgendes Kochen vollständig ausgetrieben. Zuletzt verbindet man das letzte Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator und saugt, nachdem man auch den Quetschhahn zwischen Kochkolben und dem Natronkalkrohr geöffnet hat, durch den ganzen Apparat Luft hindurch. Sodann werden der Kalikugelapparat und das mit Kalistücken gefüllte Kugelrohr gewogen. Die Zunahme des Gewichtes gibt die Menge Kohlensäure in dem angewendeten bestimmten Gewicht Bier an, woraus sich leicht die Gewichtsprozente berechnen.

Ist das Bier in gut verkorkten Flaschen eingesandt, so bedient man sich zum Auffangen der im Überdruck vorhandenen Kohlensäure eines besonderen, hohlen, unten mit einer Seitenöffnung versehenen, durchbohrten Pfropfenziehers, dessen oberes Ende mittels Schlauches mit dem Rückflußkühler verbunden ist. Statt dieses Propfenziehers kann man sich auch eines Korkbohrers bedienen, in dessen unteres Ende über der Höhe des durch ihn auszubohrenden Korkstückchens man durch Anfeilen eine kleine Öffnung gemacht hat und dessen oberer Griff durch Ab- und Wiederanschmelzen um einige Zentimeter nach unten gedrückt worden ist. Man verbindet das frei gewordene obere Ende des Röhrchens mittels Kautschukschlauches mit dem Rückflußkühler, bringt an dem Schlauch einen geschlossenen Quetschhahn an und bohrt den Korkbohrer in den Kork der Flasche. Sodann läßt man die unter Druck befindliche Kohlensäure langsam durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes entweichen und erwärmt, nachdem dies geschehen, die Flasche noch in einem Wasserbad. Erst wenn die Kohlensäure fast ganz ausgetrieben ist, wechselt man den Kork und den Korkbohrer mit einem doppelt durchbohrten und in obiger Weise mit Glasröhren versehenen Kautschukstopfen aus und saugt Luft durch den Apparat.

8. Bestimmung des Glyzerins. 50 ccm Bier werden mit etwa 3 g Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ zum Sirup eingedampft, mit etwa 10 g grob gepulvertem Marmor oder Seesand gemischt und zur Trockne gebracht, wobei es nicht ratsam ist, daß der Rückstand ganz trocken oder sogar hart wird. Man trennt denselben vollständig von der Schale und kocht ihn mit 100—150 ccm starkem (etwa 96 %-igem) Alkohol aus. Der alkoholische Auszug wird nach der Filtration verdampft, bezw. der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wieder mit 10 ccm absolutem Alkohol gelöst.

Zu dieser Lösung gibt man in 3 Portionen 15 ccm Äther hinzu, jedesmal die Lösung ordentlieh mischend, und läßt absitzen. Die überstehende klare, das Glyzerin enthaltende Ätheralkohollösung wird abgegossen, der Rückstand nochmals mit 5 ccm Alkohol behandelt und in 2 Portionen mit 7,5 ccm Äther durchgeschüttelt, wodurch auch das im Rückstand noch verbliebene Glyzerin ausgezogen wird. Die Ätheralkohollösung wird im tarierten Wägegläschen bis zum starken Sirup verdampft, dann noch 1 Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet, gewogen und das erhaltene Glyzerin auf etwa vorhandenen Zucker geprüft. Meist ist es ratsamer, die Ätheralkohollösung in einer Platinschale einzudampfen, wie oben zu trocknen und das erhaltene Glyzerin auf einen etwaigen Aschengehalt zu prüfen, der in Abzug gebracht werden muß.

9. Bestimmung der Mineralstoffe. Zur Bestimmung der Asche werden 50 ccm Bier in einer gewogenen Platinschale eingedampft und nach S. 194 verascht.

Zur Bestimmuug der Phosphorsäure dampft man 50—100 ccm Bier mit einigen Tropfen Soda- oder Barytlösung (etwa 0,2—0,3 g BaO) ein und verascht, löst die Asche in Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure nach dem Molybdän-Verfahren (S. 150) oder man fällt die Phosphorsäure direkt in der mit zitronensaurem Ammon versetzten Lösung mit Magnesiamischung nach S. 152. Der Phosphorsäuregehalt beträgt gewöhnlich zwischen 0,06—0,1 g für 100 g Bier.

Die Schwefelsäure wird bestimmt, indem man weitere 100 ccm Bier mit Soda und Salpeter eindampft, verascht und die Asche in Salpetersäure löst. Die Lösung wird durch Zusatz von Chlorammonium salzsauer gemacht und nun in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt.

Zur Bestimmung des Chlors braucht man nur mit etwas Soda einzudampfen und zu veraschen. Die Asche wird in Salpetersäure gelöst und das gebildete Natriumchlorid mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag in bekannter Weise behandelt und gewogen. Einfacher ist es, man neutralisiert die salpetersaure Lösung genau mit Natronlauge oder Magnesiumoxyd und titriert mittels $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung unter Anwendung von chromsaurem Kalium als Indikator.

10. Bestimmung der Farbentiefe. (Vergl. unter Malz S. 713.)

11. Bestimmung der Viskosität oder Vollmundigkeit. Dieselbe geschieht mittels des Viskosimeters (vergl. weiter unten unter „Schmieröle").

12. Nachweis von Frischhaltungsmitteln. a) Prüfung auf schweflige Säure bezw. sauren schwefligsauren Kalk. 200 ccm Bier werden wie bei Wein usw. mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrome und unter Vorlage von Jodlösung destilliert. Nachdem etwa 100 ccm Destillat übergegangen sind, wird die Lösung in der Vorlage mit Salzsäure angesäuert und die durch das Jod in Schwefelsäure übergeführte schweflige Säure nach dem Erhitzen mit Chlorbaryum gefällt und als schwefelsaures Baryum gewogen.

Bei reinem Bier soll das Destillat nicht mehr als 10 mg schwefelsaures Baryum ergeben.

b) Nachweis von Borsäure. Da die Borsäure nach neueren Untersuchungen in der Natur sehr weit verbreitet ist und auch im Hopfen vorzukommen pflegt, so ist der qualitative Nachweis geringer Mengen Borsäure im Bier noch kein Beweis für einen künstlichen Zusatz derselben.

Zum Nachweise derselben werden 100 ccm Bier unter Übersättigen mit Natriumkarbonat eingedampft und eingeäschert.

Treten die Borsäure-Reaktionen (vergl. S. 480) mit Kurkuma, besonders die Kirschrotfärbung bezw. die Blaufärbung nach Zusatz von Natriumkarbonat, sehr stark auf, so ist ein Borsäure-Zusatz wahrscheinlich, und man bestimmt dann deren Menge nach den S. 480 angeführten Verfahren (vergl. auch unter Wein).

c) Nachweis von Fluorverbindungen. 100 ccm entkohlensäuertes Bier und mehr werden nach W. Windisch[1]) zum Sieden erhitzt und mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Der entstehende voluminöse Niederschlag, der sich rasch absetzt, enthält die größte Menge des Fluors. Er wird, nachdem die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert ist, zum Kochen erhitzt und durch ein Leinwandtuch filtriert. Alsdann wird der feuchte Niederschlag in dem zusammengefalteten Leinwandtuch zwischen Filtrierpapier abgepreßt, mit einem Messer abgekratzt, in einen Platintiegel gebracht, bei kleiner Flamme getrocknet, geglüht, nach dem Erkalten in dem Tiegel gepulvert, mit 3 Tropfen Wasser durchfeuchtet und mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Sofort nach dem Zusatz der Schwefelsäure wird der behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellte Platintiegel mit einem großen Uhrglas bedeckt, das auf der Unterseite in bekannter Weise mit Wachs überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhüten, wird auf das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt.

Über die quantitative Bestimmung des Fluors durch Ätzverlust vergl. H. Ost und A. Schumacher[2]) oder besser als Siliciumfluorid bezw. Siliciumfluorwasserstoffsäure S. 163 bezw. auch S. 747.

d) Nachweis von Salizylsäure. 100 ccm Bier werden mit etwas Schwefelsäure angesäuert und mit 100 ccm eines Gemisches von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther ausgeschüttelt. Die hierbei entstehende Emulsion kann durch Zusatz von Alkohol beseitigt werden. Das Äthergemisch, welches keine oder nur Spuren Gerbsäure löst, wird verdunstet und der Rückstand nach dem Lösen in Wasser mit sehr verdünnter Ferrichloridlösung und Millons Reagens geprüft, mit welchem letzteren Salizylsäure eine schöne Rotfärbung gibt.

Bleibt letztere Reaktion aus, so kann die Ferrichloridreaktion von Maltol, aus Farbmalz stammend, herrühren.

Da aber tief dunkle Biere mit Millons Reagens schöne Rotfärbung liefern, so empfiehlt sich bei diesen eine weitere Reinigung des ersten Auszuges, indem man den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die Lösung mit Leimlösung versetzt und die Ausschüttelung mit dem Äthergemisch wiederholt.

Quantitativ wird die Salizylsäure nach dem kolorimetrischen Verfahren bestimmt.

Da die Rohstoffe des Bieres wie Hopfen und besonders Malz behufs Haltbarmachung mitunter mit Salizylsäure versetzt werden, so findet sich unter Umständen aus diesem Grunde Salizylsäure im Bier.

e) Nachweis von Benzoesäure wie bei Milch (S. 479).

f) Nachweis von Formaldehyd wie bei Milch (S. 482).

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1896, **13**, 449.

[2]) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 1893, **26**, 151.

13. Nachweis von Neutralisationsmitteln. Der Nachweis von Neutralisationsmitteln, als welches vorwiegend Natriumbikarbonat angewendet wird, ist bei der geringen Menge, in welcher sie angewendet werden, sehr schwierig und aus dem Aschengehalt allein nicht zu ermitteln.

Ed. Spaeth[1]) hat für den Zweck folgendes Verfahren angegeben:

500 ccm Bier werden mit 100 ccm 10%-iger Ammoniakflüssigkeit versetzt und 12 Stunden (nach neueren Mitteilungen Spaeths[2]) genügen 4—5 Stunden) stehen gelassen. Alsdann wird filtriert; zweimal je 60 ccm des Filtrates werden eingedampft, eingeäschert, die Phosphorsäure nach dem Molybdän-Verfahren bestimmt und auf primäres Phosphat berechnet. Ferner werden 250 ccm des ammoniakalischen Filtrates mit 25 ccm Bleiessig gemischt, geschüttelt und nach 6-stündigem Absetzen filtriert. 200 ccm dieses Filtrates werden durch Abdampfen von Ammoniak befreit und der Rückstand von 30—40 ccm wieder auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. 175 ccm des Filtrates säuert man mit Essigsäure an und fällt mit Schwefelwasserstoff. Nach Beseitigung des entstandenen Niederschlages durch Filtration und nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch Hindurchleiten von Luft werden 150 ccm des Filtrates eingedampft und eingeäschert. Die Asche wird in Wasser gelöst und nach dem Hinzugeben einer bestimmten Menge $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Ein größerer Verbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Säure für die Bierasche, welcher dem aus der gefundenen Phosphorsäuremenge berechneten entspricht, weist auf zugesetzte Neutralisationsmittel hin.

14. Nachweis von Zuckercouleur und organischen Farbstoffen. Der Zusatz von Zuckercouleur läßt sich nach Aubry dadurch nachweisen, daß man in das in einem zylindrischen Stöpselglase befindliche Bier so lange Ammonsulfat gibt, als sich davon auflöst, dann ein gleiches Volumen Alkohol zusetzt, kräftig durchschüttelt und absitzen läßt. Nach einigem Stehen bilden sich in der Flüssigkeit 2 Schichten, von denen die obere fast alle Farbe enthält, wenn diese nur von den Rösterzeugnissen des Malzes (Farbmalzes) herrührt, während bei stattgehabter Anwendung von Zuckercouleur und ähnlicher künstlicher Couleur die untere Schicht stärker gefärbt erscheint.

Gewisse Teerfarbstoffe erkennt man daran, daß das Bier durch Ansäuern mit Schwefelsäure eine stark rote Färbung annimmt.

15. Nachweis von Saccharin. Wenn der von der Prüfung auf Salizylsäure erhaltene Rückstand einen süßlichen Geschmack hat, so muß man auf Saccharin prüfen.

200—500 ccm Bier werden nach Ed. Spaeth[3]) mit etwas Kupfernitrat versetzt, zur Hälfte eingedunstet, dann nach Zusatz von etwas Phosphorsäure und Seesand vollständig zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt mit Äther-Petroläther ausgezogen. Die vereinigten, durch Abscheiden im Scheidetrichter gewonnenen Auszüge werden im Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit wenigen Tropfen einer sehr verdünnten Natriumkarbonatlösung gelöst und auf Geschmack geprüft. Ein süßer Geschmack beweist die Anwesenheit von Saccharin.

Zum sicheren Nachweise und zur quantitativen Bestimmung wird der Rückstand vom Äther-Petroläther-Auszug mit Natriumkarbonat wie vorhin gelöst, in einem Porzellanschälchen unter Zusatz von 1—2 g festem Natriumkarbonat zur

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel usw. 1895, 2, 303.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 4.

[3]) Ebenda 1893, 579.

Trockne verdampft und dieser Rückstand langsam in schmelzenden Natronsalpeter eingetragen. In der Schmelze wird die Schwefelsäure quantitativ bestimmt und daraus das Saccharin berechnet. 1 Teil Baryumsulfat = 0,7857 g Saccharin, d. h. Benzoesäuresulfimid $C_6H_4 < \substack{CO \\ SO_2} > NH$.

In dem salzsauren Filtrat von der Baryumsulfat-Fällung kann man unter Umständen bei vorsichtigem Schmelzen nach Ausschütteln mit Äther auch qualitativ noch Salizylsäure nachweisen.

16. Prüfung auf Bitterstoffe und Alkaloide. Ein kurzes, als Vorprüfung anwendbares Verfahren hat Dietsch angegeben: Man gibt zu etwa 50 ccm Bier so lange Bleiessig, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, läßt diesen absitzen und prüft die darüberstehende Flüssigkeit auf Geschmack. Dieselbe soll nicht mehr bitter schmecken, wenn nur Hopfen verwendet worden war (da das Hopfenbitter durch Bleiessig gefällt wird), während bei Verwendung von anderen Bitterstoffen die Flüssigkeit bitter bleibt.

Auf Pikrinsäure wird nach Vitali folgendermaßen geprüft: Man schüttelt 10 ccm Bier mit 5 ccm Amylalkohol aus, verdunstet diesen und behandelt den Rückstand mit Cyankalium oder Schwefelammonium in der Wärme. Das Eintreten einer blutroten Färbung zeigt die Anwesenheit von Pikrinsäure an.

Nach Dragendorff verfährt man folgendermaßen: 2 l Bier werden auf dem Wasserbade bis etwa zur Hälfte eingedampft, dann mit möglichst basischem Bleiessig so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird abfiltriert (der Niederschlag nicht ausgewaschen), mit Schwefelsäure das überschüssige Blei entfernt, mit Ammoniak fast neutralisiert und auf 250—300 ccm eingedampft. Darauf wird mit starkem Alkohol ausgeschüttelt, 24 Stunden am kühlen Ort absitzen gelassen und filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet, der wässerige Rückstand mehrmals mit farblosem, bei 80° siedendem Benzin ausgeschüttelt. Nachdem das Benzin bei möglichst niedriger Temperatur abgedunstet ist, enthält der Rückstand möglicherweise Brucin, Colchicin (bei Anwendung von Herbstzeitlose), Strychnin, Colocynthin (Coloquinten) und Lupulin (Hopfen). Man teilt denselben in 3 Portionen, setzt zu der einen Salpetersäure von 1,33—1,40 spezifischem Gewicht, worauf Brucin durch starke Rotfärbung angezeigt wird, Colchicin sich dagegen durch violette Farbe zu erkennen gibt (Lupulin zeigt eine ähnliche Färbung). Zur zweiten Portion gibt man konzentrierte Schwefelsäure, womit Colocynthin Rotfärbung bewirkt; zur dritten Portion gibt man konzentrierte Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumbichromat, wodurch Strychnin mit stark purpurvioletter Farbe angezeigt wird. Die mit Benzin ausgeschüttelte Flüssigkeit selbst wird von Benzin befreit und dann mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Die Lösung des Amylalkohols soll nahezu farblos sein und nicht bitter schmecken. Hinterläßt sie beim Verdunsten auf dem Uhrschälchen feine weiße kristallinische Ausscheidungen, so läßt sich auf Pikrotoxin schließen; eine gelbe, safranartige Masse zeigt Aloë an.

Die obige, von Amylalkohol befreite Flüssigkeit wird dann zum dritten Male und zwar mit Äther ausgeschüttelt, welcher Absinthin (Wermutkraut) aufnehmen würde, das nach dem Verdunsten des Äthers und nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure sich durch eine Braunfärbung zu erkennen gibt, die durch Rot in Blauviolett übergeht. Nach der Ätherausschüttelung kann die Flüssigkeit noch Quassiin, Menyanthin und Gentipikrin (Enzianbitter) enthalten. Ein stark bitterer Geschmack läßt das Vorhandensein derselben vermuten. Glaubt man einen der Stoffe aufgefunden zu haben, so ist sehr zu empfehlen, einen Vergleich mit wirklich reinem Bier anzustellen.

17. Mikroskopische Untersuchung. Für die mikroskopische Untersuchung läßt man ein trübes Bier in verschlossener Flasche, geschützt vor Sonnenlicht, ruhig stehen, bis sich die Schwebeteilchen zu Boden gesetzt haben. Zur Beschleunigung des Absetzens auch bei nur mäßig trüben Bieren kann man zentrifugieren.

Hat sich der Bodensatz gebildet, so wird die Flasche äußerlich zunächst mit Wasser, dann durch Abreiben mit Alkohol von anhaftender Hefe gereinigt, das überstehende klare Bier entweder abgegossen oder abgehebert, ohne daß der Bodensatz aufgerührt wird, und letzterer der mikroskopischen Untersuchung auf Hefenarten, Bakterien und die S. 730 erwähnten Trübungen untersucht.

Die „echte" Kulturhefe läßt sich an ihrer mehr rundlich-ovalen Form, die „wilde" Hefe an ihrer mehr länglichen oder auch zitronenartigen Form (vergl. S. 721 u. 723) deutlich von den Bakterien, Kokken und Sarcinaarten unterscheiden.

Stärke-Trübungen färben sich unter dem Mikroskop mit Jodjodkalium blau, Dextrin- oder Kleister-Trübungen rötlich bis rötlich-violett, Eiweiß-Trübung gelb. In letzterem Falle liefert der Bodensatz mit Millons Reagens auch Rotfärbung.

Harz-Trübungen geben sich als kleine, gelb- bis dunkelbraune Körnchen oder krümelige Massen zu erkennen, wenn man die umhüllenden oder eingeschlossenen Hefen und Bakterien durch Zusatz eines Tropfens einer 10 %-igen Kalilauge aufgelöst hat.

Zur Ermittelung und Unterscheidung der Mikroorganismen kann das von Lintner[1]) empfohlene Verfahren, die Tröpfchenkultur oder Beobachtung im hängenden Tropfen dienen (vergl. S. 722 u. ff.). Hiernach wird das Bier direkt mittels sterilisierter Schreib- und Zeichenfeder in mehreren Reihen zu lang ausgezogenen Tröpfchen auf ein vorher flambiertes Deckgläschen aufgetragen und letzteres mittels Vaseline auf einem hohlen Objektträger befestigt.

Die in dem Bier enthaltenen Keime wachsen infolge der eingeschlossenen Luft selbst in älteren Bieren kräftig aus; die jungen Zellen bleiben um die Mutterzellen gelagert und bilden Gruppen, die bessere Unterschiede zeigen, als einzelne ausgesäete Zellen. Es gelingt auf diese Weise, nicht nur die Kulturhefe von der wilden Hefe zu unterscheiden, sondern auch die Bakterien, z. B. die Sarcinaarten und Milchsäure-Bakterien, auf dem natürlichen Substrat zum Wachstum zu bringen.

IV. Anhaltspunkte für die Beurteilung.

1. Eigenschaften eines guten Bieres. Das zum Genuß gelangende Bier soll klar[2]) oder höchstens schwach opalisierend sein. Auf der Oberfläche soll sich beim Ausschenken in ein Glas ein aus kleinen Bläschen bestehender Schaum bilden, der kurze Zeit stehen bleibt und dann erst allmählich zusammenfällt, während aus der Flüssigkeit stets kleine Gasbläschen von Kohlensäure aufsteigen. Der Geschmack muß rein, prickelnd nach Kohlensäure und je nach der Biersorte süß malzig oder hopfenbitter sein. Obergärige Biere dürfen ferner einen säuerlichen Geschmack besitzen, während dieser bei untergärigen Bieren neben der Kohlensäure nicht hervortreten darf. Bezüglich des Kohlensäuregehaltes ist die Art des Bieres maßgebend.

2. Trübungen des Bieres. Bei Beurteilung der Trübungen ist zu berücksichtigen, daß jedes zum Genuß gelangende, auch reife Bier Hefezellen in der Schwebe enthält, und daß ein Bier, dessen Trübung ausschießlich aus Kulturhefe besteht, die sich bei mehrtägigem ruhigen Stehen absetzt, als unreif zu bezeichnen, nicht aber zu beanstanden ist.[3])

[1]) Lintner, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin 1895, 69, 127 u. ff.

[2]) Einige besondere Biersorten, z. B. Weißbier, pflegen nicht klar zu sein; andere auf der Flasche erzeugten Biere haben einen Bodensatz von Hefe, die sich beim Ausfüllen leicht hebt, aber auch wieder bald zu Boden setzt.

[3]) Auf Flaschen reifende Biere haben an sich einen Bodensatz.

Auch schwache Eiweiß-Trübungen und solche von Harz und Gummi sind nicht zu beanstanden, da sie sich nicht immer vermeiden lassen.

Dagegen müssen größere Ausscheidungen von Stärke und Eiweiß, als von entweder fehlerhaftem Rohstoff oder fehlerhafter Fabrikation herrührend, verworfen werden.

Desgleichen sind Trübungen, die nur von Bakterien und wilden Hefen[1]) herrühren, zu beanstanden. In beiden Fällen zeigt das Bier auch einen abnormen Geschmack

3. **Der Vergärungsgrad.** Der Vergärungsgrad der Biere liegt im allgemeinen zwischen 45—50 %; obergärige Biere sind meistens stärker vergoren als untergärige. Biere mit schwachem Vergärungsgrad sind durchweg weniger haltbar als stark vergorene Biere; jedoch gibt es von diesen Regeln auch Ausnahmen. Jedenfalls läßt sich eine feste, allgemein gültige Regel für den Vergärungsgrad nicht angeben, da derselbe sehr verschiedenen Umständen (dem Rohstoff, der Hefe, dem Gärvorgang und dem Geschmack des Publikums) angepaßt werden muß.

4. Aus den vorstehenden Gründen läßt sich für den Gehalt an **Rohmaltose** bezw. besser an noch vergärbaren Stoffen (S. 733) eine bestimmte Grenzzahl nicht festsetzen.

5. **Der Stickstoffgehalt** in Prozenten des Bierextraktes beträgt durchschnittlich 1 % und sinkt selten unter 0,9 %; geht er auf 0,6—0,7 % herab, so ist die Verwendung von zuckerreichen und stickstoffarmen Ersatzstoffen wahrscheinlich.

Man kann den Stickstoffgehalt auch auf Trockensubstanz der Stammwürze berechnen; diese enthält unter normalen Verhältnissen 0,4—0,5 % Stickstoff.

6. **Der Aschengehalt** des Bieres geht selten über 0,3 % hinaus; ein Mehr kann auf Zusatz von Neutralisationsmitteln hindeuten.

Für den Gehalt an Phosphorsäure, sowie für den an Chlor und Schwefelsäure läßt sich eine Grenzzahl nicht festsetzen; der Gehalt hieran richtet sich ganz nach dem Gehalt der Stammwürze einerseits und nach dem des Brauwassers andererseits.

Im allgemeinen schwankt der Phosphorsäuregehalt im Bier zwischen 0,06 bis 0.09 % und geht dem Stickstoffgehalt parallel, so daß derselbe in Prozenten der Trockensubstanz der Stammwürze wie letzterer 0,4—0,5 % beträgt.

7. **Die Gesamtsäure** des Bieres überschreitet selten eine Menge, die 3 ccm Normal-Alkali — bei Weißbier bis zu 5 ccm Normal-Alkali — für 100 g Bier entspricht; geht die Menge unter 1 ccm Normal-Alkali hinunter, so ist das Bier der Neutralisation verdächtig.

Flüchtige Säuren, wie Essigsäure, sind zwar spurenweise in jedem Bier vorhanden, sollen aber in untergärigen Bieren kaum nachweisbar bleiben. Obergärige Biere erreichen mitunter einen Gehalt von 0,08 % Essigsäure.

8. **Der Glyzeringehalt** eines natürlichen Bieres überschreitet 0,3 g für 100 g Bier nicht. Jedoch soll man sich nach erfolgter Wägung von der Reinheit des analytisch gewogenen Glyzerins überzeugen.

9. Bezüglich der **Frischhaltungsmittel** ist zu berücksichtigen, daß geringe Mengen schwefliger Säure in jedem Bier vorkommen und vom Schwefeln des Hopfens und der Gerste herrühren können; wenn jedoch deren Menge mehr als 10 mg Baryumsulfat für 100 ccm Bier entspricht, so ist ein künstlicher Zusatz zum Zwecke der Frischhaltung des Bieres anzunehmen.

Spuren von Salizylsäure können von der Frischhaltung von Malz und Hopfen, Spuren von Borsäure, wie schon S. 737 gesagt, aus dem Hopfen herrühren. Mehr als eine schwache Reaktion ist jedoch nicht zulässig und sind auch die anderen (S. 729) angeführten Frischhaltungsmittel, wie ebenso die Neutralisationsmittel, künstliche Färbungen und Hopfen-Ersatzstoffe zu beanstanden.

[1]) Hierbei ist zu berücksichtigen, daß mitunter absichtlich kleinzellige, den wilden Hefen ähnliche Hefen, auch Weinhefen, angewendet werden.

Obst- und Beerenfrüchte sowie deren Erzeugnisse.

A. Weintrauben, Obst- und Beerenfrüchte.

Die Weintrauben bezw. das Obst und Beerenobst gelangen wohl nur selten als solche im natürlichen Zustande zur chemischen Untersuchung; man untersucht vielmehr meist nur den ausgepreßten Saft bezw. Most.

Sollen indes auch die natürlichen Rohstoffe untersucht werden, so verfährt man:

1. Bei Weintrauben (und Beerenobst) wie folgt:

Die Trauben werden einzeln oder auch insgesamt gewogen, die Beeren vorsichtig abgepflückt, indem man sie in ein darunter stehendes Gefäß so fallen läßt, daß kein Saft verloren geht. Die abgepflückten Kämme und Beeren werden jede für sich gewogen.

Die Beeren werden zunächst leicht zerdrückt, der Saft durch ein Flanelltuch abgeseiht, dann die rückständige Masse in diesem entsprechend stark ausgepreßt, der aus Kernen und Schalen bestehende Preßrückstand (Trester) vollständig vom Preßtuch entfernt und gewogen; die Menge des Saftes ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtgewicht der Beeren und des Preßrückstandes.

Saft und Preßrückstand werden getrennt für sich, wie üblich, untersucht und aus der Zusammensetzung derselben, sowie aus dem Mengenverhältnis beider Anteile nötigenfalls die prozentige Zusammensetzung der ursprünglichen Beeren berechnet.

Zur Wasserbestimmung müssen die Preßrückstände nach S. 254 vorgetrocknet werden; für Saft sind die für Milch bezw. Rübensäfte (S. 469 bezw. 610) angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen. Zucker und Säure im Saft werden wie unten bei Most angegeben bestimmt, die übrigen Bestandteile nach den unter „Untersuchung der Futtermittel“ (S. 208—252) beschriebenen Verfahren.

2. Obst (Äpfel und Birnen).

Diese werden von Stielen befreit, dann gewogen, tunlichst dünn abgeschält, durchgeschnitten, Kerne und Mark herausgenommen und alle 3 Teile zusammen gewogen; das Fruchtfleisch ergibt sich aus der Differenz. Sollen die Abfälle (Schale, Kerne usw.) untersucht werden, so werden sie nach S. 254 vorgetrocknet, gemahlen und so der Untersuchung unterworfen.

Das Fruchtfleisch dagegen wird mit der Kartoffelreibe fein zerrieben und der Brei direkt wie bei Rübenbrei usw. (S. 602 u. ff.) untersucht. Die Untersuchung muß, besonders die auf Zucker und Säure, sehr schnell vorgenommen werden, weil der Obstbrei, wie Fruchtsäfte überhaupt, beim Aufbewahren unter Luftzutritt sich sehr rasch zersetzen.

Für gewöhnlich ist indes mehr daran gelegen, die Menge des Obstsaftes und dessen Zusammensetzung kennen zu lernen. Man wägt zu dem Zweck eine Anzahl Äpfel oder Birnen ab, zerreibt diese mit einer Reibmaschine, bringt den Brei wie bei Zuckerrüben in ein Flanellpreßtuch, preßt gehörig aus, wägt den Preßrückstand zurück und erfährt die Saftmenge aus der Differenz. Saft und Preßrückstand (Trester) werden dann wie bereits angegeben weiter untersucht.

B. Obsterzeugnisse.

I. Obstkraut, Rübenkraut und Malzkraut (oder sog. Maltose).

Unter „Obstkraut" wird ebenso wie unter „Rübenkraut" (auch wohl „Sirup", „Gelee" oder „Mus" genannt) das durch Eindunsten des Obst- bezw. Zuckerrübensaftes ohne Zusätze gewonnene Erzeugnis verstanden. Hierzu gesellt sich das sog. Malzkraut, welches durch Einwirkung von Diastase (Malz) auf Maisstärke usw. gewonnen wird und denselben Zwecken dienen soll.

Das wertvollere Obstkraut wird vielfach durch Rübenkraut, Malzkraut, Rohrzucker oder auch durch die billigen Stärke- oder Dextrinsirupe[1]) verfälscht.

Die Untersuchung und Nachweisung der Verfälschungen kann in folgender Weise geschehen:[2])

1. Wasser. 3—5 g Kraut bezw. Sirup werden wie Zuckersäfte usw. (S. 610) behandelt. Oder man löst ebenso zweckmäßig und sicher 10 g in 100 ccm Wasser, bringt hiervon 25 bezw. 50 ccm in ein flaches, mit hinreichend geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen, dampft erst bis zur Sirupkonsistenz im Wasserbade ein, bringt dann in einen Vakuum-Trockenschrank und trocknet 4—5 Stunden im Vakuum bei 100°. Nur letzteres Trockenverfahren liefert gleichbleibende und richtige Ergebnisse.

Ebenso zweckmäßig ist die indirekte Bestimmung nach Windisch (Tabelle XIX im Anhange), indem man 25 g mit Wasser auf 100 ccm löst und von der Lösung das spezifische Gewicht bestimmt.

2. Optisches Verhalten. 10 g Kraut bezw. Sirup werden in etwa 80 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm (zuweilen auch mit 15—20 ccm) Bleiessig versetzt, auf 100 ccm gebracht und im 200 mm-Rohr polarisiert. A. Stutzer[3]) nimmt eine 5-fache Verdünnung; 100 g werden in einem Becherglase abgewogen, in wenig heißem Wasser gelöst, unter Abkühlen auf $^1/_2$ l gebracht, hiervon nach hinreichendem Mischen 200 ccm genommen, diese mit einem annähernd gleichen Volumen gereinigter und völlig trockner Knochenkohle versetzt und über Nacht in einem bedeckten Becherglase stehen gelassen. Am folgenden Tage wird ein Teil der Flüssigkeit abfiltriert, 100 ccm des Filtrats mit 10 ccm Bleiessig versetzt und das Filtrat hiervon in einem 220 mm-Rohr polarisiert.

Wir haben gefunden, daß bei einer Verdünnung von 1 : 10 die Lösungen durch Zusatz von 10 bezw. 15 ccm Bleiessig für die Polarisation durchweg hinreichend klar werden. Die Anwendung von Knochenkohle hat den Nachteil, daß sie neben Farbstoffen usw. auch Zucker absorbiert (vergl. S. 603).

3. Zuckerarten. 10 g des Krautes werden in 1000 ccm Wasser gelöst, filtriert, von dem Filtrat 25 ccm nach dem Verfahren von Meißl nach S. 230 mit 50 ccm Fehlingscher Lösung (25 ccm Kupfersulfat- und 25 ccm Seignettesalzlösung) und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und 2 Minuten im Sieden erhalten. Das ausgeschiedene

---

[1]) Vergl. J. König, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1900, **3**, 217.

[2]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, **28**, 404.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 700.

Kupferoxydul wird durch ein in einem Glasröhrchen befindliches, vorher gewogenes Asbestfilter filtriert und nach der Reduktion als Kupfer oder nach der Oxydation als Kupferoxyd gewogen.

100 ccm der filtrierten Lösung werden ferner mit 10 Tropfen Salzsäure 30 Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten wieder auf 100 ccm aufgefüllt und hiervon werden 25 ccm wie vorhin behandelt. Ebenso empfehlenswert ist die Zollvorschrift S. 631 No. 1.

Der nach der Inversion mehr gefundene Zucker wird als Saccharose in Rechnung gebracht; dieses ist offenbar nicht ganz richtig, weil auch vorhandenes Dextrin usw. mit invertiert sein kann. Indes soll auf diese Weise nur der leicht invertierbare Anteil der Zuckerarten zum Ausdruck gebracht werden.

Über die Bestimmung der Maltose vergl. S. 230 und über die Trennung der einzelnen Zuckerarten S. 234—238. Über den Nachweis von Stärkesirup vergl. unter Obstsirup und Honig (S. 593).

4. Säure. 100 bezw. 200 ccm der vorstehenden filtrierten Lösung werden unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator in üblicher Weise mit $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge titriert und die Säure als „Äpfelsäure" berechnet; 1 ccm $^1/_{10}$-Normallauge = 0,0067 g Äpfelsäure oder 1 Teil Na_2O = 2,161 Teilen Äpfelsäure.

5. Stickstoff. 3—5 g Substanz werden in einem kleinen, vor der Lampe geblasenen, leichten Glaszylinderchen von etwa 3—4 ccm Inhalt oder in Stanniolkapseln abgewogen, diese mit Inhalt in einen Glaskolben gegeben und in bekannter Weise nach dem Verfahren von Kjehldahl (S. 138) auf Stickstoffgehalt untersucht. Das Glaszylinderchen bezw. das Stanniol wirken weder bei der Zerstörung der Substanz durch Schwefelsäure, noch bei der Destillation mit Natronlauge störend.

6. Mineralstoffe. 25 g Kraut werden wie üblich in entsprechend großen Platinschalen erst mit kleiner Flamme verkohlt, die Kohle zerdrückt, mit Wasser ausgezogen und die noch vorhandene Kohle alsdann nach dem Trocknen weiß gebrannt; zu dem Rückstand gibt man die erste wässerige Lösung, verdampft zur Trockne, glüht und wägt.

Die Asche wird in Salzsäure gelöst, auf 250 ccm gebracht und in je 50 ccm (= 5 g Substanz) Phosphorsäure (nach dem Molybdän-Verfahren), Kalk, Magnesia und Kali in üblicher Weise bestimmt.

Um zu zeigen, wie man auf Grund dieser Bestimmungen die einzelnen Krautsorten bezw. -sirupe unterscheiden kann, möge hier die mittlere[1]) Zusammensetzung reiner Sorten mitgeteilt werden:

	Wasser %	Invertzucker %	Saccharose %	Stickstoff %	Säure = Äpfelsäure %	Nichtzucker[2]) %	Asche %	Phosphorsäure %	Kali %	Kalk %	Magnesia %	Drehung der Lösung 1:10 im Halbschatten-Apparat im 200 mm-Rohr °
Obstkraut . .	34,88	52,94	2,77	0,200	2,264	5,23	1,92	0,160	0,96	0,139	0,070	— 4,45
Rübenkraut .	28,01	17,85	43,63	0,727	1,409	5,30	3,80	0,419	1,49	0,104	0,201	+ 5,36
Möhrenkraut	31,19	40,30	12,64	0,612	2,363	7,60	5,85	0,481	2,18	0,296	0,123	+ 0,45
Malzkraut . .	24,50	Maltose 50,77	—	0,516	1,227	22,13	1,37	0,718	0,221	0,104	0,232	+ 19,50

[1]) Die Zahlen für Obstkraut bilden das Mittel aus 10 Untersuchungen, für Rübenkraut aus 5, für Malzkraut aus 2 und für Möhrenkraut aus einer Untersuchung.

[2]) Differenz der Summe (Wasser + Zucker + Säure + Mineralstoffe) von 100.

Hiernach dient zur Unterscheidung und zum Nachweise von Verfälschungen in erster Linie das optische Verhalten der Lösungen, ferner der Gehalt an Invertzucker und an invertierbarem Zucker.

Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut vermindert die Linksdrehung, den Gehalt an Invertzucker, vermehrt dagegen den Gehalt an Saccharose, an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali.

Zusatz von Stärkesirup und Maltose zu Obstkraut vermindert die Linksdrehung oder führt sie in eine größere oder geringere Rechtsdrehung über; ebenso erhöht Stärkesirup-Zusatz zu Rübenkraut die Rechtsdrehung, wobei dann gleichzeitig der Gehalt an direkt reduzierendem Zucker erhöht wird. Reines Obstkraut dreht bei einer Verdünnung von 1 : 10 im 200 mm-Rohr des Laurentschen Halbschatten-Apparates mindestens 4° links, Rübenkraut dagegen mindestens 5° rechts usw. Obstkraut enthält zwischen 46,80—57,80 % Invertzucker und zwischen 0—6,52 % Saccharose (bezw. invertierbare Zuckerarten), Rübenkraut zwischen 13,67—22,64 % Invertzucker und 37,76—51,09 % Saccharose; Obstkraut enthält ferner 0,159 bis 0,241 % Stickstoff, Rübenkraut dagegen zwischen 0,517—0,921 % Stickstoff usw.

Als weitere Unterscheidungsmittel gibt Kyll[1]) an, daß Obstkraut beim Eintauchen und Herausziehen eines Glasstabes keinen, Rübenkraut dagegen einen langen Faden hält; daß ferner bei einer Lösung von 1 Teil Kraut in 100 Teilen Wasser das Filtrat von Obstkraut nach Ansäuern mit Salzsäure keinen, Rübenkraut dagegen einen flockigen Niederschlag von organischen Stoffen gibt. Beides ist richtig. Wenn indes Kyll glaubt, nach diesen Prüfungen noch 10 bezw. 5 % Rübenkraut im Obstkraut erkennen zu können, so gehört hierzu ohne Zweifel viel Übung und Erfahrung. Wir haben wenigstens in einigen Fällen bei Zusatz von weit mehr als 5 % Rübenkraut zu Obstkraut keinen Niederschlag mit Salzsäure erhalten können.

7. Zink und Kupfer. Beide Metalle können aus den verwendeten Gerätschaften in die Erzeugnisse dieser Art geraten. Das Zinkoxyd fand sich früher besonders häufig in gedörrtem (amerikanischem) Obst.

Qualitativ läßt sich das Kupfer häufig dadurch nachweisen, daß man in die mit Salzsäure angesäuerte Kraut- usw. Lösung einen blanken Eisenstift oder auch ein blankes Messer legt und etwa 24 Stunden darin liegen läßt. Bei Gegenwart von Kupfer überzieht sich die blanke Eisenfläche mit einem roten Anflug von Kupfer. Quantitativ bestimmt man beide Metalle wie dieses bei „Pflanzenasche“ (S. 203) angegeben ist.

8. Schweflige Säure. Kraut wie sonstige Obst-Erzeugnisse bezw. Obst-Dauerwaren werden vielfach geschwefelt bezw. mit schwefliger Säure versetzt, vorwiegend um ihnen, besonders dem Dörrobst, ein schönes Aussehen zu verleihen. Die schweflige Säure wird zwar, wie beim Wein an Aldehyd, beim Dörrobst und den Obst-Erzeugnissen an Zucker[2]) gebunden[3]); diese Verbindung, „glukoseschweflige Säure“, wird aber, wie W. Kerp nachgewiesen hat, in wässeriger Lösung hydrolytisch

[1]) Chem.-Ztg. 1889, **13**, 66.

[2]) Freie schweflige Säure ist im Dörrobst und in den Obst-Erzeugnissen wahrscheinlich nicht enthalten; wo sie auftritt, muß das Auftreten auf hydrolytische Spaltung zurückgeführt werden. Der Gehalt an schwefliger Säure geht beim Lagern des Dörrobstes bezw. der Obst-Erzeugnisse nur unwesentlich zurück; eine wesentliche Verminderung findet aber bei der küchengemäßen Zubereitung des geschwefelten Obstes statt. Auch Proteinstoffe und Zellulose vermögen anscheinend schweflige Säure anzulagern.

[3]) Vergl. W. Fresenius u. L. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1903, **42**, 33; K. Farnsteiner, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 33; W. Kerp, ebenda 1903, **6**, 66; 1904, **8**, 53; ferner Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1904, **21**, 180.

gespalten — und zwar ungleich stärker als die aldehydschweflige Säure —, so daß die schweflige Säure auch in der gebundenen Form, wenn die Erzeugnisse mit Wasser behandelt werden, unter Abspaltung von schwefliger Säure schädliche Wirkungen äußert.

Qualitativ läßt sich die schweflige Säure nach Beythien und Bohrisch sowie nach H. Schmidt[1]) selbst in sehr geringen Mengen (1,5—3,0 mg) dadurch nachweisen, daß man die zu untersuchende Substanz mit Wasser und einer Säure — am besten Phosphorsäure — übergießt und einen mit Stärkelösung und jodsaurem Kalium befeuchteten Papierstreifen darüber hängt. Falls schweflige Säure vorhanden ist, tritt schon nach einigen Minuten in der Kälte — schneller nach Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade — eine von ausgeschiedenem Jod bewirkte Blaufärbung der Stärke auf, während die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird. Auch kann man sich folgender sehr empfindlichen Reaktion bedienen: Papier wird mit einer sehr verdünnten Jodjodkaliumlösung betupft; hierdurch entsteht wegen der vorhandenen Stärke im Papier eine Blaufärbung, die unter der Einwirkung der schwefligen Säure verschwindet. Erwärmung ist dabei tunlichst auszuschließen.

Zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure werden je nach dem Gehalt hieran 10—30 g der Substanz mit 300—500 ccm Wasser in einen Kolben gebracht, hierzu etwa 7,5 ccm sirupdicke Phosphorsäure gegeben, nachdem der Kolben wie bei der Bestimmung der schwefligen Säure im Wein mit einem Kühler, der seinerseits mit einer mit Jodlösung beschickten Vorlage in Verbindung steht, verbunden ist, durch den Apparat vorher genügend lange — bis alle Luft ausgetrieben ist — Kohlensäure geleitet; dann wird destilliert, bis etwa 100—125 ccm Destillat übergegangen sind. Das Destillat, welches von vorhandenem freiem Jod noch braun gefärbt sein muß, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure über einer Spiritusflamme[2]) so lange gekocht, bis alles überschüssige Jod entfernt ist, und alsdann mit Chlorbaryum gefällt usw. 1 Teil $BaSO_4 = 0{,}275$ Teile SO_2.

9. Salizylsäure. Wenngleich Salizylsäure zur Frischhaltung des Obstkrautes weniger als zu der des Obstsirups usw. angewendet wird, so mag deren Nachweis doch ebenso wie der der Flußsäure, die den Obstsäften neuerdings als „Frut" zugesetzt wird, hier mitgeteilt werden. Zum Nachweise der Salizylsäure verdünnt man 50—100 ccm des Obstkrautes oder -sirups mit der 3-fachen Menge Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt 2-mal mit 75 ccm Äther (oder Äther-Petroläther) aus, hebert den Äther ab, reinigt ihn durch Schütteln mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser von Farbstoff, verdampft den abgeheberten bezw. abgetrennten Äther bei 30—40° im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit wasserfreiem Äther auf, filtriert in ein gewogenes Kölbchen, verdunstet den Äther bei niedriger Temperatur, zuletzt unter Einblasen von Luft, und wägt den Rückstand als Salizylsäure.

Auf diese Weise kann man, wenn andere sich ähnlich verhaltende Verbindungen (Benzoesäure, Saccharin) nicht vorhanden sind, nach E. Spaeth[3]) die Salizylsäure sogar annähernd quantitativ bestimmen.

Der Rückstand soll, mit Wasser aufgenommen, in einer Probe mit Eisenchlorid eine Violettfärbung, in einer anderen Probe mit Millons Reagens (Lösung No. 52 am Schluß) eine schön rote Färbung geben.

---

[1]) Vergl. H. Schmidt, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1904, **21**, 229 u. ff.

[2]) Die Anwendung einer Spiritusflamme empfiehlt sich deshalb, weil Leuchtgas häufig Schwefelverbindungen enthält, welche beim Brennen als Schwefelsäure usw. in die Lösungen übergehen können (vergl. Anm. 2 S. 749).

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, **2**, 717.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß einige Beerensäfte (Erdbeeren, Himbeeren) im natürlichen Zustande Spuren von Salizylsäure enthalten.

10. Flußsäure. Behufs Nachweises von Flußsäure versetzt man den 3-fach mit Wasser verdünnten Obstsirup usw. mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion, hebert die Flüssigkeit von dem sich rasch absetzenden Niederschlage, welcher die größte Menge des Fluors als Fluorcalcium mit enthält, ab, trocknet den Rückstand ein, bringt ihn alsdann in einen Platintiegel, glüht, durchfeuchtet ihn mit etwas Wasser, versetzt mit 1—5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und prüft in bekannter Weise auf Fluor, d. h. man bedeckt den Platintiegel mit einem mit Wachs überzogenen und beschriebenen Uhrglase, erwärmt gelinde, indem man gleichzeitig in das Uhrglas ein Stückchen Eis gebracht hat. Soll das Fluor quantitativ bestimmt werden, so verrührt man das Obstkraut bezw. -sirup mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion, verdampft zur Trockne, verascht und verfährt zur Bestimmung des Fluors in der Asche nach S. 163 c.

Treadwell und Koch[1]) haben zur quantitativen Bestimmung des Fluors im Bier — und für Wein anwendbar — das S. 163 c beschriebene Verfahren dahin abgeändert, daß sie die entwickelte Kieselfluorwasserstoffsäure in einen mit Chlorkalium gesättigten 50 %-igen Alkohol leiten und die freigewordene Salzsäure unter Anwendung von Cochenille- oder Lackmoidlösung als Indikator durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge (1 ccm = 0,0057 g Fluor) bestimmen. Das Verfahren dürfte auch hier anwendbar sein; bezüglich der näheren Ausführung sei auf die Quelle verwiesen.

11. Ameisensäure. Auch diese ist neuerdings mehrfach zur Frischhaltung von Obst-Erzeugnissen verwendet worden. Über deren qualitativen wie quantitativen Nachweis vergl. unter Branntweinen S. 688.

II. Fruchtsirupe, Fruchtgelees.

Unter „Fruchtsirupen" (gezuckerten Fruchtsäften) sind die unter dem erforderlichen Zusatz von Rohr- oder Rübenzucker aufgekochten Säfte der Früchte, nach denen die Fruchtsirupe benannt worden sind, zu verstehen.[2])

Dasselbe gilt von den Fruchtgelees und -pasten; sie unterscheiden sich nur dadurch von den Fruchtsirupen, daß sie bis zu einem Gelee oder einer steifen, festen Paste eingekocht sind.[3])

Die natürlichen Fruchtsäfte bilden nur selten eine direkte Verbrauchsware; wo dieses der Fall ist, sind unter rohen Fruchtsäften die unveränderten, nötigenfalls in einwandfreier Weise haltbar gemachten Säfte der Früchte, deren Namen die Säfte tragen, zu verstehen. Vielfach bezeichnet man jedoch im Kleinhandel die Fruchtsirupe fälschlich auch als Fruchtsäfte.

Die häufigsten Verfälschungen der Fruchtsirupe und Fruchtgelees bestehen in dem Zusatz von Stärkesirup, künstlichen Farbstoffen und Frischhaltungsmitteln (schwefliger Säure, Salizylsäure, Ameisensäure, Flußsäure usw.); ferner wird auch Alkohol, der z. T. allerdings auch durch Gärung der Säfte entstehen kann, künstlich zugesetzt. Die größte Rolle unter den Verfälschungen aber spielt die Wässerung, sei es durch direkten Zusatz von Wasser, sei es durch Zusatz von Nachpresse, dem wässerigen

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 510.

[2]) Vergl. hierzu A. Juckenack und R. Pasternack, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 10.

[3]) Daß Obstkraut, Marmeladen, Jams auch vielfach als „Gelees" bezeichnet werden, führt zu Verwirrungen. Diese Erzeugnisse müssen für die Beurteilung der Reinheit scharf auseinandergehalten werden.

Auslaugungserzeugnis der Fruchtpreßrückstände. Auch werden die stark gewässerten Säfte auf den normalen Gehalt an Mineralstoffen und deren Alkalität eingestellt.

Die Zusammensetzung echter und verfälschter Fruchtsirupe erhellt aus folgenden Zahlen:

Bezeichnung:	Anzahl der Untersuchungen	Spez. Gewicht	Extrakt Gew.-%	Invertzucker Gew.-%	Saccharose Gew.-%	Zuckerfreier Extrakt[1] Gew.-%	Säure = Äpfelsäure Gew.-%	Mineralstoffe Gew.-%	Alkalität (= ccm N.-Säure für 100 g)	Spez. Drehung des invertierten Extraktes[2] °
Himbeer-Sirup	45	1,3227	66,26	22,39	42,25	1,82	0,598	0,251	2,49	— 19,8
Erdbeer-Sirup	7	1,3075	62,82	23,55	37,72	1,60	0,315	0,215	1,95	— 19,5
Johannisbeer-Sirup . . .	6	1,3274	65,57	30,16	31,45	—	1,055	0,284	2,27	—
Kirsch-Sirup	6	1,3387	68,95	—	—	—	0,401	0,267	2,34	— 19,7
Himbeer-Sirupe mit Wasser u. Nachpresse . . .	20	1,2812	58,36	—	—	—	—	0,132	1,23	— 19,7
Himbeer-Sirupe mit desgl. u. Teerfarbstoff . .	20	1,2332	49,98	—	—	—	—	0,134	1,05	— 19,5
Himbeer-Sirupe mit desgl. u. Kirschsaft	20	1,2658	55,46	—	—	—	—	0.138	1,39	— 20,4
Himbeer-Sirupe mit Stärkesirup . .	20	1,3033	61,66	—	—	—	—	0,191	1,46	+ 39,6

Die Untersuchung wird wie folgt vorgenommen:

1. **Wasser** wie bei Obstkraut S. 743.

2. **Extrakt und Alkohol.** 50 ccm Saft werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, und von dem Gemisch werden 100 ccm abdestilliert. In dem Destillat wird wie bei alkoholischen Getränken (vergl. S. 673 u. f.) der Alkoholgehalt bestimmt und aus dem spezifischen Gewicht des auf 100 ccm aufgefüllten Destillationsrückstandes der Extraktgehalt des Saftes mit Hilfe der Zuckertabelle von K. Windisch (Tabelle XIX am Schluß) oder der Extrakttabelle von Balling (Tabelle XIII am Schluß) berechnet.

3. **Optisches Verhalten und Bestimmung des Gehaltes an Stärkesirup.** Nach Juckenack und Pasternack werden 10 ccm Saft mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, mit einer kleinen Messerspitze gereinigter Tierkohle versetzt, filtriert und im 200 mm- (bezw. 100 mm-) Rohr polarisiert. Andere 10 ccm Saft werden mit etwa 70 ccm Wasser verdünnt, mit einer kleinen Messerspitze gereinigter Tierkohle versetzt und nach Zugabe von 5 ccm konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) fünf Minuten lang auf 68—70° erwärmt (Zoll-Inversionsvorschrift), dann sofort abgekühlt, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert. Die erhaltene Drehung ist auf die spezifische Drehung (d. h. 100 g Extrakt in 100 ccm im 100 mm-Rohr) umzurechnen und aus dieser ein etwaiger Gehalt von Stärkesirup in folgender Weise zu berechnen:

Es sei das spezifische Gewicht des alkoholfreien Saftes = 1,3260 entsprechend 65,99 Gewichtsprozenten Zucker = 87,43 g Zucker in 100 ccm; die Polarisation des Saftes (10 ccm Saft: 100 ccm im 200 mm-Rohr) betrage + 4,3 %, also 10 ccm Saft: 100 ccm im 100 mm-Rohr = + 2,15°, mithin der reine Saft im 100 mm-Rohr = + 21,5° und die spezifische Drehung des Extraktes = + 24,59° (d. h. 100 g Extrakt zu 100 ccm gelöst im 100 mm-Rohr).

[1]) Gesamtextrakt weniger Gesamtzucker (als Invertzucker berechnet).

[2]) Hierunter ist die Drehung von 100 g invertiertem Extrakt in 100 ccm Wasser im 100 mm-Rohr zu verstehen.

Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, entsprechen einer Drehung von + 24,59° etwa 36 % (wasserhaltigem) Stärkesirup des Handels, oder auf 100 g des Extraktes (Zucker) treffen etwa 36 g Stärkesirup, also auf 65,99 g des Extraktes (Zucker) treffen etwa 24 g Stärkesirup, oder in 100 g Fruchtsirup sind gegen 24 g Stärkesirup enthalten.

Tabelle für die Bestimmung des Gehaltes an Stärkesirup aus der spezifischen Drehung.

Saccharose	Wasserfreier Stärkesirup	Entsprechend Stärkesirup mit 18 % Wasser	Spezifische Drehung des Extraktes nach der Inversion	Saccharose	Wasserfreier Stärkesirup	Entsprechend Stärkesirup mit 18 % Wasser	Spezifische Drehung des Extraktes nach der Inversion
%	%	%	°	%	%	%	°
100	0	0	— 21,50	48	52	63,44	+ 59,41
98	2	2,44	— 18,39	46	54	65,88	+ 62,52
96	4	4,88	— 15,28	44	56	68,32	+ 65,64
94	6	7,32	— 12,16	42	58	70,76	+ 68,75
92	8	9,76	— 9,05	40	60	73,20	+ 71,86
90	10	12,20	— 5,94	38	62	75,64	+ 74,97
88	12	14,64	— 2,83	36	64	78,08	+ 78,08
86	14	17,08	+ 0,28	34	66	80,52	+ 81,20
84	16	19,52	+ 3,40	32	68	82,96	+ 84,31
82	18	21,96	+ 6,51	30	70	85,40	+ 87,42
80	20	24,40	+ 9,62	28	72	87,84	+ 90,53
78	22	26,84	+ 12,73	26	74	90,28	+ 93,64
76	24	29,28	+ 15,84	24	76	92,72	+ 96,76
74	26	31,72	+ 18.96	22	78	95,16	+ 99,87
72	28	34,16	+ 22,07	20	80	97,60	+ 102,98
70	30	36,60	+ 25,18	18	82	100,04	+ 106,09
68	32	39.04	+ 28,29	16	84	102,48	+ 109.20
66	34	41,48	+ 31,40	14	86	104,92	+ 112,32
64	36	43,92	+ 34,52	12	88	107,36	+ 115,43
62	38	46,36	+ 37,63	10	90	109,80	+ 118,54
60	40	48,80	+ 40,74	8	92	112,24	+ 121,65
58	42	51,24	+ 43,85	6	94	114,68	+ 124,76
56	44	53,68	+ 46.96	4	96	117,12	+ 127,88
54	46	56,12	+ 50,08	2	98	119,56	+ 130,99
52	48	58,56	+ 53,19	0	100	122,00	+ 134,10
50	50	61,00	+ 56,30				

4. Zuckerarten wie bei Obstkraut S. 743, **Säure, Stickstoff und Mineralstoffe** wie S. 744.

5. Alkalität der Asche. 20—50 g (bezw. ccm) Fruchtsirup werden nach Ed. Spaeth vorsichtig unter Abhaltung der Verbrennungsgase des Leuchtgases[1]) verascht, gewogen, zu der Asche 5 ccm N.-Schwefelsäure gesetzt, das Ganze in ein Becherglas gespült, 5—10 Minuten schwach erhitzt[2]) und darauf die überschüssige Säure mit N.-Lauge zurücktitriert. Die Alkalität der Asche wird ausgedrückt für die Asche von 100 g des Sirups bezw. der Substanz.

6. Schweflige Säure vergl. S. 745, **Salizylsäure** vergl. S. 746, **Fluorwasserstoffsäure** S. 747, **Ameisensäure** S. 688.

---

[1]) H. Lührig verwendet (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 657) schrägliegende größere Asbestplatten, in deren Mitte ein entsprechend kreisrundes Loch für die Aufnahme der Platinschale eingeschnitten ist.

[2]) Um ein Stoßen zu vermeiden, kann man eine Platinspirale in die Lösung geben.

7. Farbstoffe. Die Fruchtsäfte werden sehr häufig mit Teerfarbstoffen aufgefärbt. Über den Nachweis derselben vergl. unter „Wein“. Ein Zusatz von Kirschsaft wird nach dem Verfahren von Langkopf wie folgt nachgewiesen:

In zwei kleine Erlenmeyer-Kölbchen bringt man je etwas Kupfersulfatlösung (1 : 10000) und etwas Alkohol. Darauf fängt man in einem der Kölbchen die ersten 2—3 ccm eines Destillates auf, das man aus etwa 50 ccm des zu prüfenden, etwas verdünnten Sirups gewinnt. Sodann fügt man zu dem Inhalt eines jeden Kölbchens 1—2 Tropfen einer frisch bereiteten alkoholischen Guajakharztinktur hinzu. Bei Gegenwart von Kirschsaft wird sich die Flüssigkeit in dem Kölbchen, in dem das Destillat aufgefangen war, schön blau färben. Die Flüssigkeit im zweiten Kölbchen dient als Vergleichsprobe. Man kann auf diese Weise, wie Juckenack und Pasternack angeben, noch sehr gut einen Zusatz von 3 % Kirschsaft nachweisen.

III. Marmeladen, Jams oder Muse.

Unter Marmeladen oder Jams oder Musen versteht man das mit Zucker (Rüben- oder Rohrzucker) eingekochte Mark frischer Früchte, d. h. der von Stielen, Schalen, Steinen, Kernen usw. befreiten Fruchtteile.

„Gemischte Marmeladen“ bestehen aus einem Gemisch von Fruchtmark verschiedener frischer Früchte und Zucker. Diese Gemische mit gleichzeitigen anderen Zusätzen tragen häufig besondere Namen wie „Kaiser“, „Bismark“ usw. Unter „Mus“ oder „Obstmus“ versteht man durchweg das ohne Zuckerzusatz eingekochte Mark der Früchte, nach denen das Obstmus benannt wird. Hierzu können auch die Kompottfrüchte, z. B. Preißelbeeren-Kompott, gerechnet werden.

Eine häufige Verfälschung dieser Erzeugnisse besteht darin, daß das Mark mit den bei dem Pressen oder der Nachpresse der Früchte zur Herstellung von Fruchtsäften verbleibenden Rückständen vermischt oder nur diese Rückstände verwendet werden. Der Rüben- oder Rohrzucker wird zum geringen Teil oder auch fast ganz durch Stärkesirup ersetzt. Durch Zusatz von Gelatine oder Agar-Agar sucht man weiter — aber seltener — die Konsistenz der Erzeugnisse zu erhöhen.

Die chemische Zusammensetzung der Marmeladen ist von der Obstfrucht, mehr aber noch von dem wechselnden Zusatz von Zucker abhängig. So wurde u. a. gefunden:[1])

(Siehe Tabelle S. 751.)

Die Untersuchung der Marmeladen wird nach den Vorschlägen von A. Juckenack und H. Prause[2]) wie folgt vorgenommen:

1. Wasser wie bei Obstkraut S. 743, oder durch Abziehen des Gehaltes an unlöslichem Rückstand + löslichem Extrakt von 100.

2. Löslicher und unlöslicher Anteil. 25 g der gut durchgemischten Marmelade werden in einem reichlich großen Becherglase abgewogen, mit etwa 150 ccm Wasser übergossen und unter häufigem Umrühren etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Diese Masse wird dann durch Watte, die vorher mitsamt einer flachen Nickelschale getrocknet und gewogen worden war, in einen 250 ccm fassenden Kolben filtriert und auf dem Trichter mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion der ablaufenden Flüssigkeit erschöpft. Im allgemeinen wird hierbei die Flüssigkeit nicht über 250 ccm vermehrt, sonst aber müssen die letzten Auszüge auf dem Wasserbade eingeengt, mit den ersten Anteilen vereinigt und nach dem Abkühlen auf 250 ccm aufgefüllt werden. Die auf der Watte zurückbleibenden unlöslichen Bestandteile werden nach dem Trocknen zur Wägung gebracht.

---

[1]) Selbstverständlich können diese Zahlen nur als allgemeine Anhaltspunkte für die chemische Zusamensetzung dieser Erzeugnisse dienen.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 8, 26.

A. Reine Marmeladen, Kompottfrüchte und Muse.

Bezeichnung:	Wasser %	Invertzucker %	Saccharose %	In Wasser löslicher Extrakt %	In Wasser unlöslich %	Extrakt — Gesamt-Zucker %	In 100 g wasserlöslichem Extrakt: Säure = Äpfelsäure %	Mineralstoffe %	Alkalität der Asche (= ccm N.-Lauge) %	Phosphorsäure %	Spezifische Drehung nach der Inversion: der Marmelade °	des löslichen Extrakts °	Gehalt der Marmelade an Stärkesirup %
1. Obst- u. Frucht-Marmeladen: Niedrigst-Gehalt	25,38	13,20	15,72	50,30	1,08	4,63	0,80	0,32	4,97	0,016	— 8,0	— 14,6	0
Höchst-Gehalt	46,40	18,77	46,40	72,40	7,81	10,79	4,03	2,12	14,30	0,114	— 14,9	— 23,3	0
Mittel	32,15	58,12[1]		64,81	2,95	6,69	1,88	0,96	8,64	0,080	— 11,5	— 17,6	0
2. Kompottfrüchte (Preiselbeeren)	56,73	34,29		39,82	3,45	5,53	3,85	0,64	7,35	—	— 6,4	— 15,8	0
3. Mus (Pflaumenmus)	37,52	41,45		58,55	4,44	17,10	3,37	2,14	24,35	0,236	wenige Grade oder Minuten um ± 0		0

B. Marmeladen, Kompottfrüchte und Muse mit fremden Zusätzen.

Bezeichnung:	Wasser %	Invertzucker %	Saccharose %	In Wasser löslicher Extrakt %	In Wasser unlöslich %	Extrakt — Gesamt-Zucker %	Säure = Äpfelsäure %	Mineralstoffe %	Alkalität der Asche %	Phosphorsäure %	der Marmelade °	des löslichen Extrakts °	Gehalt an Stärkesirup %
1. Obst- u. Frucht-Marmeladen: Niedrigst-Gehalt	25,68	30,95		47,80	1,36	9,47	0,59	0,36	1,67	0,062	+ 9,0	+ 14,5	18,0
Höchst-Gehalt	49,40	52,53		74,50	5,02	43,81	1,83	1,52	15,30	0,202	+ 88,6	+ 127,0	82,0
Mittel	31,18	38,57		65,82	2,93	27,25	1,11	0,85	7,06	0,130	+ 50,0	+ 74,1	49,5
2. Kompottfrüchte	44,16	34,60		50,46	3,40	15,86	2,88	0,65	6,20	—	+ 22,7	+ 45,6	26,2
3. Muse	38,67	30,65		55,96	5,39	25,31	2,55	2,52	25,91	0,216	+ 32,1	+ 56,2	25,0

Von dem Auszuge der löslichen Bestandteile wird zunächst das spezifische Gewicht bestimmt und daraus nach den Zuckertabellen No. XIII oder XIX am Schluß der Extraktgehalt in 100 ccm des Auszuges, entsprechend 10 g Marmelade, ermittelt. Zur gewichtsanalytischen Extraktbestimmung in Platinschalen (Schalen für Weinuntersuchung) dienen 10—15 ccm des Auszuges. Der so bestimmte und der aus dem spezifischen Gewicht berechnete Extraktgehalt stimmen genügend überein.

3. Optisches Verhalten nach der Inversion. 50 ccm des vorstehenden Auszuges werden mit einer kleinen Menge reiner Tierkohle versetzt, mit starker Salzsäure (wie oben S. 748 angegeben worden ist) invertiert und nach dem Abkühlen auf 100 ccm aufgefüllt. Der durch den Zusatz der geringen Menge Tierkohle entstehende Fehler kann vernachlässigt werden, zumal er durch die geringe Zuckerabsorption der Tierkohle zum Teil ausgeglichen wird. Das, wenn nötig, noch mit etwas gereinigter Infusorienerde geklärte Filtrat wird polarisiert.

4. Gesamt-Zucker. Zur Ermittelung des gesamten reduzierenden Zuckers werden 20 ccm dieser geklärten Lösung nach der Neutralisation auf 100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm wird der Zucker bestimmt.

5. Gesamte Säure. 25 g Marmelade werden in etwa 100 ccm warmem Wasser gut verteilt, einmal aufgekocht und mit $^1/_4$ N.-Lauge titriert. Als Indikator dient empfindliches Lackmuspapier oder Azolithminpapier.

[1] Als Saccharose berechnet.

Diese austitrierte Flüssigkeit wird nach dem Durchseihen und Ansäuern mit etwas Phosphorsäure weiter dazu benutzt, um nach dem bekannten Verfahren auf Saccharin und Salizylsäure zu prüfen, und schließlich wird in ihr noch mit Hilfe gebeizter Wolle auf künstliche Farbstoffe geprüft.

Die Untersuchung auf Teerfarbstoffe nach Cazeneuve (S. 772) kann in einem Teile des ursprünglichen Marmeladenauszuges ausgeführt werden.

6. Stärkesirup. Der Zusatz von Stärkesirup wird unter den bei Fruchtsäften S. 748 angegebenen Erwägungen berechnet. Die optische Drehung steht selbstverständlich in einer Beziehung zu dem zuckerfreien, wasserlöslichen Extrakt (Extrakt minus direkt reduzierender Gesamt-Zucker); es empfieht sich daher, beide Bestimmungen vorzunehmen. Indes lassen sich Stärkesirupmengen bis zu 6 % nicht einwandfrei nachweisen.

7. Mineralstoffe. Die Mineralstoffe, die Alkalität und Phosphorsäure werden, um von den wasserunlöslichen Stoffen unabhängig zu sein, in dem wasserlöslichen Extrakt bestimmt. Hiervon werden 100 ccm eingedampft und verascht. Die Alkalität der Asche wird wie bei Fruchtsirupen S. 749, die Phosphorsäure wie in jeder Asche (S. 203) bestimmt. Der Gehalt an Phosphorsäure hat hier aber wenig Bedeutung für die Beurteilung, weil auch der verwendete Stärkesirup etwas Phosphorsäure enthält bezw. enthalten kann.

8. Frischhaltungsmittel. Frischhaltungsmittel pflegen, weil nicht notwendig, diesen Obsterzeugnissen nicht zugesetzt zu werden. Wenn ein Nachweis derselben erforderlich ist, so verfährt man nach S. 745—747.

9. Anhaltspunkte für die Beurteilung. Nach den Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker gelten für die vorstehenden Obst- und Beerenerzeugnisse folgende Anhaltspunkte für die Beurteilung:

1. Die Anwesenheit gesundheitsschädlicher Metalle und die Anwendung künstlicher Süßstoffe ist unstatthaft.

2. In den zum Verkauf gelangenden Fruchtsäften usw. sind Konservierungsmittel (schweflige Säure, Borsäure, Salizylsäure usw.) unstatthaft. Hierbei ist zu beachten, daß viele Früchte einen kleinen natürlichen Borsäuregehalt[1]) haben, daß in den Himbeeren, Erdbeeren und anderen Früchten Stoffe vorhanden sind, die eine ähnliche Reaktion mit Eisenchlorid wie Salizylsäure geben,[2]) und daß die Preißelbeeren einen natürlichen Benzoesäuregehalt[3]) aufweisen.

3. Ein Zusatz von organischen Säuren (Weinsäure, Zitronensäure), Stärkezucker, Stärkesirup, künstlichen Aromastoffen und fremden Farbstoffen zu Fruchtsäften, Gelees, Marmeladen und Pasten, die als rein bezeichnet oder mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart belegt sind, ist unstatthaft. Bei den als „Obstkraut“ bezeichneten Erzeugnissen soll auch ein Zusatz von Rohrzucker deklariert werden.

4. Ein Zusatz von gelatinierenden Stoffen, Agar-Agar, Gelatine usw. ist nur bei Gelees aus solchen Früchten statthaft, deren Saft bei geeignetem Einkochen mit Zucker nicht von selbst gallertartig erstarrt; bei Himbeer-, Johannisbeer-, Apfelgelee usw. und auch bei Gelees mit der allgemeinen Bezeichnung „Fruchtgelee“ oder dergl. ist ein Zusatz gelatinierender Mittel zu deklarieren.

5. Wenn Limonaden und Brauselimonaden die Bezeichnung einer bestimmten Frucht führen, z. B. als Himbeer-, Erdbeerlimonade oder Brauselimonade bezeichnet sind, so gelten dafür die unter 4 angegebenen Bestimmungen.

---

[1]) E. Hotter, Landw. Versuchs-Stationen 1890, **38**, 437; Zeitschr. f. Nahrungs-Untersuchung, Hyg. u. Warenkunde 1895, **9**, 1; H. Jay und Dupasquier, Compt. rend. 1895, **121**, 260 und 896; K. Windisch, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1898, **14**, 391.

[2]) R. Hefelmann, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1897, **3**, 171.

[3]) E. Mach und K. Portele, Landw. Versuchs-Stationen 1890, **38**, 68.

6. Hinsichtlich der Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile sind im allgemeinen keine bestimmten Grenzen aufzustellen.

Hierzu möge noch hinzugefügt werden, daß die Verdünnung der Fruchtsirupe mit Wasser oder mit sog. Nachpresse, dem wässerigen Auslaugungserzeugnis der Fruchtpreßrückstände, oder der Zusatz dieser Preßrückstände zu Marmeladen, Jams oder Musen selbstverständlich als Verfälschungen aufzufassen sind. Die vielfach für den Zusatz von Stärkesirup geltend gemachten Gründe, nämlich, daß derselbe notwendig sei, um das Auskristallisieren der Saccharose zu verhindern, oder daß die Käufer vielfach ein weniger süßes Erzeugnis verlangten, haben sich nicht als stichhaltig erwiesen und werden auch in der letzten Zeit kaum mehr ernsthaft genommen. Auch die Auffärbung an sich reiner Fruchtsäfte, um ein Verblassen derselben beim Aufbewahren zu verhindern, hat sich bei richtiger Herstellung als unnötig erwiesen und verstößt gegen § 10 des Nahrungsmittelgesetzes, weil dadurch stets ein höherer als tatsächlich vorhandener Fruchtsaftgehalt vorgetäuscht wird.

C. Wein und dessen Hilfsstoffe.

Über die Untersuchung der Weintrauben vergl. S. 742.

I. Most.

Die Untersuchung des Mostes (Wein- wie Obstmost) erstreckt sich in der Praxis meist nur auf die Bestimmung des Zuckers und der Säure. Zu eingehenderen Untersuchungen für wissenschaftliche Zwecke dient die unten für Wein bezw. Süßwein angegebene Vorschrift der amtlichen Anweisung für die chemische Untersuchung des Weines.

Die außerordentlich rasche und weitgehende Veränderlichkeit des Mostes macht eine sofortige Untersuchung erforderlich. Zur hinlänglichen Haltbarmachung von Mostproben für die Untersuchung hat P. Kulisch mit Erfolg einen Zusatz von Senföl verwendet.

Vor der Untersuchung des Mostes ist eine vorherige sorgfältige Filtration erforderlich.

Im nachfolgenden finden nur die in der Praxis üblichen Bestimmungen des Zuckers bezw. der Trockensubstanz aus dem spezifischen Gewicht und der Säure ausführlichere Berücksichtigung.

1. Bestimmung des Zuckers. Der Gehalt an Zucker wird in der Praxis durch Senkwagen, die sog. Mostwagen festgestellt.

a) Die am weitesten verbreitete Mostwage von Öchsle, deren Skala von 51—130° geht, gibt eigentlich nur das spezifische Gewicht des Mostes an, indem die beiden ersten Stellen 1,0 als sich stetig wiederholend weggelassen sind, z. B.

95° (Grad) Öchsle bedeutet ein spezifisches Gewicht von 1,095
115° „ „ „ „ „ „ „ 1,115 usw.

Um aus diesen Graden (bezw. den spezifischen Gewichten) die Zuckerprozente zu erfahren, muß man geeignete Tabellen nachschlagen. Gall entwarf solche Tabellen, in welchen die den Öchsleschen Graden entsprechenden Zuckerprozente enthalten sind. Gall berechnete jedoch die Angaben der Öchsleschen Wage für reine Zuckerlösungen, was für den Most nicht zulässig ist, weil er neben Zucker noch eine Menge sonstiger Stoffe enthält; die Gallschen Zuckerprozente sind daher zu hoch gegriffen.

C. W. Schmidt-Achert hat die Öchslesche Mostwage dahin abgeändert, daß sie auf der einen Seite die Öchsleschen Grade, auf der anderen Zuckerprozente angibt. Ein in dem Zylinder der gläsernen Senkwage angebrachtes Thermometer zeigt rechts die

Temperatur der Flüssigkeit an, während sich links ein Korrektionstäfelchen befindet. Die Normaltemperatur ist gleich dem Nullpunkt auf dem Korrektionstäfelchen. Weicht die Temperatur des Mostes von der Normaltemperatur ab, so hat man für jeden Grad über oder unter dem Nullpunkt jenes Täfelchens an der Zuckerprozentskala $^1/_{10}$ % zuzuzählen oder abzuziehen, und zuzusehen, wie viel Öchslesche Grade der durch Rechnung gefundenen Zuckermenge entsprechen.

A. Halenke und W. Möslinger[1]) haben durch Vergleich genau (pyknometrisch) ermittelter Öchslegrade mit sorgfältig (im Vakuum) ausgeführten Trockensubstanzbestimmungen in denselben Mosten gefunden, daß von 50—110° Öchsle je 1° Öchsle bei 15° im Mittel 0,2637 g (0,2633—0,2639 g) Trockensubstanz entsprechen und haben nach den von ihnen ermittelten Zahlen eine Tabelle für die Trockensubstanzbestimmung aus dem spezifischen Gewichte entworfen, die in der Tabelle XX am Schlusse im Zusammenhang mit den Angaben der 4 gebräuchlichsten Mostwagen aufgenommen ist.

b) Die von v. Babo konstruierte Klosterneuburger Mostwage ist ein Saccharometer, dessen Skala die Zuckerprozente direkt annähernd richtig angibt. Da auf 17 % Zucker im Most durchschnittlich etwa 3 % sonstiger Mostbestandteile kommen, so brachte v. Babo bei der Klosterneuburger Mostwage diese 3 % der Art in Abrechnung, daß er an der Skala derselben 17 % = 20 % eines für reine Zuckerlösungen bestimmten Saccharometers setzte und die 20 Grade in 17 Teile teilte.

c) Das Ballingsche Saccharometer gibt den Extraktgehalt der Flüssigkeiten an; man muß daher, um den Zuckergehalt aus demselben zu erfahren, für die Menge der sonstigen Extraktstoffe gewisse Abzüge machen.

d) Die Wagnersche Mostwage, welche ebenfalls in Gebrauch ist, enthält eine den Graden des Beauméschen Aräometers entsprechende willkürliche Skala.

Tabelle No. XX am Schluß enthält, wie schon gesagt, eine vergleichende Zusammenstellung der Angaben dieser 4 zur Zeit verwendeten Mostwagen.

Beim Gebrauch der Mostwagen, die von zuverlässigen Mechanikern bezogen werden sollten, ist darauf zu achten, daß der Most keine Schwebeteilchen (wie Beerenfleisch, Hülsenreste, Beerenstiele usw.) enthält und tunlichst frisch, d. h. noch nicht in Gärung und kohlensäurehaltig ist, nötigenfalls muß die Kohlensäure durch ganz gelindes Erwärmen und Schütteln entfernt werden. Auch soll der Most die für jede Wage bestimmte Normal-Temperatur (meistens 17,5° C. oder 14° R.) haben. Hält es schwer, den anders temperierten Most auf diese Temperatur zu bringen, so muß für die Öchslesche Wage für je 4 Temperaturgrade Réaumur über 14° R. ein Grad Öchsle zugezählt, und umgekehrt, für je 4 Temperaturgrade Réaumur unter 14° R. je ein Grad Öchsle in Abzug gebracht werden, während bei der Klosterneuburger Wage für je 2° über oder unter 14° R. $^1/_{10}$ % zuzuzählen bezw. abzuziehen ist.

Soll der Zuckergehalt des Mostes genau bestimmt werden, so verfährt man wie bei Wein, sollen Glukose und Fruktose getrennt bestimmt werden, nach Halenke und Möslinger (S. 236).

2. Bestimmung der Säure. Da das von Halenke und Möslinger für die Bestimmung der Säure im Moste ausgearbeitete verbesserte Verfahren in die amtliche Anweisung aufgenommen ist, sei hier auf dieselbe verwiesen (vergl. S. 763).

1 ccm $^1/_4$ N.-Lauge entspricht 0,01875 g Weinsäure oder 0,01675 g Äpfelsäure.
1 „ $^1/_{10}$ „ „ 0,0075 „ „ „ 0,0067 „ „

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1895. **34**, 263.

Anleitung für die zollamtliche Untersuchung von Verschnitt-Weinen und -Most auf den Alkohol- bezw. Fruchtzucker- und Extraktgehalt.

Die Untersuchung der Verschnitt-Weine und -Moste hat sich auf die Ermittelung des Gehalts an Alkohol, Extrakt und Zucker zu erstrecken. Bei fertigem Wein (reinem vergorenem Traubensaft) kann von der Bestimmung des Zuckergehaltes abgesehen werden.

I. Entnahme und Vorbereitung der Proben.

Die Proben für die Untersuchung sind, soweit nicht nach den bestehenden Bestimmungen Erleichterungen zulässig sind, aus jedem Kesselwagen bezw. aus mindestens der Hälfte der Gebinde einer zur Abfertigung gestellten Sendung zu entnehmen, und zwar mittels Stechhebers in einer Menge von je etwa $^4/_{10}$ l. Eine Vermischung der Proben miteinander ist nicht zulässig, es muß vielmehr jede einzelne Probe für sich untersucht werden.

Die Proben sind von ihrem etwaigen Kohlensäuregehalt durch wiederholtes kräftiges Schütteln möglichst zu befreien und, wenn sie nicht klar erscheinen, demnächst durch ein doppeltes Faltenfilter von Papier zu filtrieren. Bei Mosten geht dem Filtrieren ein Durchseihen durch ein reines trocknes Tuch voraus. An diese Vorbereitung der Proben muß die eigentliche Untersuchung unmittelbar angeschlossen werden.

II. Ausführung der Untersuchung.

Soweit bei der Untersuchung Spindelungen stattfinden, sind die in der „Tafel zur zollamtlichen Abfertigung von Verschnitt-Weinen und -Mosten" enthaltenen Vorschriften maßgebend.

Die Untersuchung umfaßt:

1. die Spindelung der Probe,
2. die Destillation der Probe und die Spindelung des Destillats,
3. die Titrierung der Probe mit Fehlingscher Lösung.

Die Titrierung (Ziffer 3) erfolgt nur dann, wenn der Zuckergehalt der Flüssigkeit bestimmt werden soll.

1. Spindelung der Probe. Nachdem die Probe nach Ziffer I vorbereitet ist, wird zunächst die Spindelung derselben nach Maßgabe von § 1 der der Tafel vorgedruckten Einleitung vorgenommen.

Als Spindeln dienen Alkoholometer bezw. Saccharometer, je nachdem die Probe eine geringere oder größere Dichte hat als Wasser. Als Standglas benutzt man das dem Destillierapparat zur Untersuchung der Liköre, Essenzen usw. beigegebene Meßglas.

2. Destillation der Probe und Spindelung des Destillats. Demnächst erfolgt die Destillation einesteils der Probe nach Maßgabe der Vorschriften, betreffend die Abfertigung von Likören, Fruchtsäften, Essenzen, Extrakten und dergl.[1]) Dabei kommen jedoch der Zusatz von Salz, die starke Verdünnung und das Durchschütteln in der hierzu dienenden Bürette vor der Destillation in Wegfall. Vielmehr wird in folgender Weise verfahren: Man mißt von der Probe in dem Meßglas 100 ccm ab, gießt diese in den Siedekolben, füllt etwa die Hälfte des Meßglases mit Wasser nach, fügt eine Messerspitze Tannin hinzu und destilliert. Nachdem das Destillat nahezu die Marke des als Vorlage dienenden Meßglases erreicht hat, und genau bis zu dieser Marke mit Wasser aufgefüllt ist, wird gehörig umgeschüttelt und die Spindelung mittels der Alkoholometer vorgenommen (§ 1 der der Tafel vorgedruckten Einleitung).

3. Titrierung mit Fehlingscher Lösung. Nach erfolgter Destillation und Spindelung des Destillats wird bei Mosten stets, bei Weinen nur, wenn es aus besonderen Gründen notwendig erscheint (z. B. wenn es zweifelhaft ist, ob der Wein vollständig vergoren ist), zur Bestimmung des Zuckergehaltes durch Titrierung der Probe mit Fehlingscher Lösung geschritten. Hierzu wird der bei der Destillation nicht verwendete Teil der Probe benutzt. Da nur dann ein hinreichend genaues Ergebnis erzielt werden kann, wenn die Flüssigkeit nicht mehr als 1 % Zucker enthält, so ist nötigenfalls der zur Titrierung

[1]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1892, **31**, Verordnungen und Erlasse 10.

bestimmte Teil der Probe vorher zu verdünnen. Einen Anhalt für den Grad der vorzunehmenden Verdünnung liefert die Menge des Gesamtextraktes (einschließlich allen Zuckers). Diese Menge ist nach Ziffer III 3 zu berechnen. Diese Berechnung muß daher vor der Bestimmung des Zuckergehaltes vorgenommen werden. Die Verhältniszahl für die Verdünnung. d. h. die Zahl, welche angibt, wie weit die Verdünnung vorgenommen werden muß, ergibt sich, wenn man von der berechneten und nach oben auf ganze Einheiten abgerundeten Zahl für den Gesamtextrakt 3 abzieht. Enthält die Probe z. B. 10,8 %, also abgerundet 11 % Gesamtextrakt, so ist dieselbe 11 — 3, also 8-mal zu verdünnen.

Die Verdünnung wird in Verbindung mit dem Eindampfen (zum Zweck der Entfernung des Alkohols) und Entfärben vorgenommen. Man füllt von der Probe in eine gehörig gereinigte und getrocknete, oder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgespülte Bürette so viel, daß die Flüssigkeit einige Zentimeter über der obersten mit 0 bezeichneten Marke steht, und läßt durch den Hahn in das ursprüngliche Gefäß wieder so viel ab, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche diese Marke 0 genau erreicht. Aus der Bürette läßt man dann so viel Kubikzentimeter in eine Porzellanschale fließen, als die Division von 100 durch die Verhältniszahl für die Verdünnung angibt, in obigem Beispiel $\frac{100}{8}$, das ist 12,5 ccm. Faßt die Bürette von der 0-Marke ab nicht die hiernach erforderliche Menge Flüssigkeit, so wird sie so oft in der vorbeschriebenen Weise gefüllt und entleert, als nötig ist, um die erforderliche Anzahl Kubikzentimeter in die Schale zu bringen.

Beträgt die Verhältniszahl mehr als 2, so ist in die Schale so viel Wasser nachzufüllen, bis die Gesamtmenge der Flüssigkeit nahezu 50 ccm erreicht hat, in obigem Beispiel also 37,5 ccm.

Nun stellt man die Schale auf ein Wasserbad, d. h. eine Schale mit Wasser, welches zum Sieden gebracht wird, und fügt, je nach der Menge und Färbung der Flüssigkeit, eine oder mehrere Messerspitzen gepulverte, möglichst kalkfreie Tierkohle hinzu, um die rote Farbe der Flüssigkeit vollständig zu beseitigen. Dann wird bis auf etwa $^1/_3$ eingedampft unter häufigem, vorsichtigem Umrühren mit einem Glasstab, welcher während des Eindampfens in der Schale verbleiben muß. Hierauf setzt man etwa 10 ccm heißes Wasser hinzu, rührt um und filtriert, indem man die Flüssigkeit den Glasstab entlang auf das Filter gießt, in ein 100 ccm fassendes Kölbchen. Dann spült man die Schale zur Gewinnung des Restes und zum Auslaugen der Tierkohle mehrmals mit geringen Mengen kochend heißen Wassers aus und gießt dieses an dem Glasstab jedesmal auf das Filter, so lange fortfahrend, bis das untergestellte Kölbchen nahezu bis zur Marke gefüllt ist. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man noch mit Wasser genau bis zur Marke auf, schüttelt durch und beschickt mit der Flüssigkeit die inzwischen gereinigte und getrocknete Bürette in der vorher beschriebenen Weise. Hierauf gibt man aus einer mit Seignettesalz-Natronlauge und einer anderen mit Kupfervitriollösung (den beiden Teilen der nach Soxleth hergestellten Fehlingschen Lösung) gefüllten Bürette je 5 ccm in einen Kochkolben von etwa $^1/_5$ l Inhalt. Nach Zusatz von etwa 40 ccm Wasser erhitzt man zum Sieden und läßt die verdünnte Zuckerlösung aus der Bürette in die heiße Mischung in der Weise fließen, daß anfangs einige Kubikzentimeter auf einmal hineingelangen, später der Zufluß nur in einzelnen Tropfen erfolgt. Der Zusatz in Tropfen beginnt, sobald die ursprünglich dunkelblaue Farbe der Mischung beim Kochen in ein helles Blau übergeht. Sollte die erstmalige Füllung der Bürette hierzu nicht hinreichen, so sind weitere Füllungen vorzunehmen. Nach dem Zusatz eines jeden Tropfens wird bis zum Aufkochen erhitzt und die Farbe der Mischung durch Betrachten gegen einen weißen Untergrund beobachtet. Ist die blaue Farbe eben nicht mehr erkennbar, so liest man an der Teilung der Bürette die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Zuckerlösung bis auf $^1/_{10}$ ccm genau ab.

III. Berechnung der Ergebnisse.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe der „Tafel zur zollamtlichen Abfertigung von Verschnitt-Weinen und -Mosten“ nach Maßgabe der folgenden Bestimmungen:

1. Die wahren Alkoholometer- bezw. Saccharometerprozente der unveränderten Probe werden aus der Tafel 1 bezw. der Bemerkung in der Einleitung § 2 Ziffer 2 entnommen, je nachdem die Spindelung dieser Probe mit einem Alkoholometer oder einem Saccharometer erfolgt ist.

2. Der wahre Alkoholgehalt des Destillats in Volumprozenten wird aus der Tafel 1 entnommen.

3. Aus der Tafel 2 bezw. 3 entnimmt man mit Hilfe der wahren Alkoholometer- bezw. Saccharometerprozente der unveränderten Probe (Ziffer 1) und des wahren Alkoholgehalts des Destillats (Ziffer 2) den Gesamtextrakt (einschließlich allen Zuckers).

4. Der Zuckergehalt ist aus der Verhältniszahl für die vorgenommene Verdünnung und der Zahl der bei der Titrierung verbrauchten Kubikzentimeter Zuckerlösung aus Tafel 4 zu entnehmen.

Beträgt die nach Ziffer 4 ermittelte Zahl für den Zuckergehalt nicht mehr als 2,5 g im Liter, so geben die nach Ziffer 2 und 3 ermittelten Zahlen bereits den ganzen Alkoholgehalt bezw. den eigentlichen Extraktgehalt. Beträgt diese Zahl für den Zuckergehalt mehr als 2,5, so zieht man zunächst 2,5 davon ab. Der so verbleibende Überschuß wird von der nach Ziffer 3 ermittelten Zahl für den Gesamtextrakt in Abzug gebracht; man bekommt dadurch den eigentlichen Extraktgehalt, d. h. den Gehalt an Extrakt ausschließlich des Zuckers. Ferner entnimmt man mit demselben Überschuß aus der Tafel 5 den entsprechenden Alkoholgehalt und zählt diesen zu dem unter Ziffer 2 ermittelten Alkoholgehalt des Destillats hinzu; man erhält dadurch den ganzen Alkoholgehalt des dem untersuchten Moste oder unvollständig vergorenen Weine entsprechenden fertigen Weines.

Der ermäßigte Zollsatz tritt ein, sobald der ganze Alkoholgehalt mindestens 12 Volumprozente und der eigentliche Extraktgehalt mindestens 28 g im Liter beträgt.

II. Wein.

Nach den Erlassen der Ministerien der Einzelstaaten sind die vom Bundesrat vom 11. Juni 1896 bezw. vom 2. Juli 1901 erlassenen Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines bei allen in behördlichem Auftrage vorzunehmenden Untersuchung zugrunde zu legen, während die zu wissenschaftlichen Zwecken dienenden Untersuchungen selbstverständlich davon nicht betroffen werden.

Bei den nach der Anweisung vorzunehmenden Untersuchungen sollen wenigstens diejenigen Geräte, welche unmittelbar zur Abmessung bestimmter Mengen dienen, geeicht sein. Im nachfolgenden geben wir die Vorschriften dieser amtlichen Anweisung im Wortlaut wieder. Ergänzungen, die uns bei der Bestimmung der einzelnen Bestandteile erforderlich schienen, sind als „Anmerkungen des Verfassers“ angefügt und die Apparate[1]) durch Abbildungen erläutert.

Eine ausführliche Bearbeitung hat die „chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines“ unter Zugrundelegung der amtlichen „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ u. a. durch K. Windisch[2]) erfahren, dessen Ausführungen und Erläuterungen wir im nachfolgenden vielfach gefolgt sind.

Diejenigen Untersuchungsverfahren, für welche in der amtlichen Anweisung Vorschriften nicht gegeben sind, wurden, soweit dieselben häufiger erforderlich sind, am Schluß der amtlichen Anweisung angefügt.

A. Amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines.

1. Von jedem Wein, welcher einer chemischen Untersuchung unterworfen werden soll, ist eine Probe von mindestens $1^1/_2$ l zu entnehmen. Diese Menge genügt für die

[1]) Die geeichten Apparate können von den Firmen: Dr. Rob. Muencke in Berlin, C. Gerhard in Bonn und anderen Firmen bezogen werden.

[2]) K. Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin, bei Julius Springer 1896.

in der Regel auszuführenden Bestimmungeu (s. No. 5). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren abhängig.

2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

3. Jede Flasche ist mit einem, das unbefugte Öffnen verhindernden Verschlusse und einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf welchem die zur Feststellung der Identität notwendigen Vermerke angegeben sind. Außerdem ist gesondert anzugeben: die Größe und der Füllungsgrad der Fässer und die äußere Beschaffenheit des Weines; insbesondere ist zu bemerken, wie weit etwa Kahmbildung eingetreten ist.

4. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern; ist eine alsbaldige Absendung nicht ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten, kühlen Orte liegend aufzubewahren. Bei Jungweinen ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.

5. Zum Zweck der Beurteilung der Weine sind die Prüfungen und Bestimmungen in der Regel auf folgende Eigenschaften und Bestandteile jeder Weinprobe zu erstrecken:

1. Spezifisches Gewicht,
2. Alkohol,
3. Extrakt,
4. Mineralbestandteile,
5. Schwefelsäure bei Rotweinen,
6. Freie Säuren (Gesamtsäure),
7. Flüchtige Säuren,
8. Nichtflüchtige Säuren,
9. Glyzerin,
10. Zucker,
11. Polarisation,
12. Unreinen Stärkezucker, qualitativ,
13. Fremde Farbstoffe bei Rotweinen.

Unter besonderen Verhältnissen sind die Prüfungen und Bestimmungen noch auf nachbezeichnete Bestandteile auszudehnen:

14. Gesamtweinsteinsäure, freie Weinsteinsäure, Weinstein und an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure,
15. Schwefelsäure bei Weißweinen,
16. Schweflige Säure,
17. Saccharin,
18. Salizylsäure, qualitativ,
19. Gummi und Dextrin, qualitativ,
20. Gerbstoff,
21. Chlor,
22. Phosphorsäure,
23. Salpetersäure, qualitativ,
24. Baryum,
25. Strontium,
26. Kupfer.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der angegebenen Reihenfolge aufzuführen. Bei dem Nachweise und der Bestimmung solcher Weinbestandteile, welche hier nicht aufgeführt sind, ist stets das angewendete Untersuchungsverfahren anzugeben.

6. Als Normaltemperatur wird die Temperatur von 15° festgesetzt; mithin sind alle im folgenden vorgeschriebenen Abmessungen des Weines bei dieser Temperatur vorzunehmen und sind die Ergebnisse hierauf zu beziehen. Trübe Weine sind vor der Untersuchung zu filtrieren; liegt ihre Temperatur unter 15°, so sind sie vor dem Filtrieren mit den ungelösten Teilen auf 15° zu erwärmen und umzuschütteln.

7. Die Mengen der Weinbestandteile werden in der Weise ausgedrückt, daß angegeben wird, wie viel Gramme des gesuchten Stoffes in 100 ccm Wein von 15° gefunden worden sind.

B. Ausführung der Untersuchungen.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Das spezifische Gewicht des Weines wird mit Hilfe des Pyknometers bestimmt.

Als Pyknometer ist ein durch einen Glasstopfen verschließbares (Fig. 293) oder mit becherförmigem Aufsatz für Korkverschluß versehenes Fläschchen (Fig. 292) von etwa 50 ccm Inhalt mit einem etwa 6 cm langen, ungefähr in der Mitte mit einer eingeritzten Marke versehenen Halse von nicht mehr als 6 mm lichter Weite anzuwenden.

Das Pyknometer wird in reinem und trocknem Zustande leer gewogen, nachdem es $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde im Wagenkasten gestanden hat. Dann wird es, gegebenenfalls mit Hilfe eines fein ausgezogenen Glockentrichters (Fig. 294), bis über die Marke mit destilliertem Wasser gefüllt und in ein Wasserbad von 15° gestellt. Nach halbstündigem Stehen in dem Wasserbade wird das Pyknometer herausgehoben, wobei man nur den oberen leeren Teil des Halses anfaßt, und die Oberfläche des Wassers auf die Marke einstellt. Letzteres geschieht durch Eintauchen kleiner Stäbchen oder Streifen aus Filtrierpapier, welche das über der Marke stehende Wasser aufsaugen. Die Oberfläche des Wassers bildet in dem Halse des Pyknometers eine nach unten gekrümmte Fläche; man stellt die Flüssigkeit in dem Pyknometerhalse am besten in der Weise ein, daß bei durchfallendem Lichte der schwarze Rand der gekrümmten Oberfläche die Pyknometermarke eben berührt. Nachdem man den inneren Hals des Pyknometers mit Stäbchen aus Filtrierpapier gereinigt hat, setzt man den Stopfen auf, trocknet das Pyknometer äußerlich ab, stellt es $^1/_2$ Stunde in den Wagenkasten und wägt. Die Bestimmung des Wasserinhaltes des Pyknometers ist dreimal auszuführen und aus den drei Wägungen das Mittel zu nehmen.



Fig. 292. Fig. 293. Fig. 294.

Nachdem man das Pyknometer entleert und getrocknet oder mehrmals mit dem zu untersuchenden Weine ausgespült hat, füllt man es mit dem Weine und verfährt genau in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Wasserinhaltes des Pyknometers; besonders ist darauf zu achten, daß die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Die Berechnung des spezifischen Gewichtes geschieht nach folgender Formel:

Bedeutet: a das Gewicht des leeren Pyknometers,
b das Gewicht des bis zur Marke mit Wasser gefüllten Pyknometers,
c das Gewicht des bis zur Marke mit Wein gefüllten Pyknometers,

so ist das spezifische Gewicht s des Weines bei 15°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

$$s = \frac{c - a}{b - a}.$$

Der Nenner dieses Ausdrucks, das Gewicht des Wasserinhaltes des Pyknometers ist bei allen Bestimmungen mit demselben Pyknometer gleich; wenn das Pyknometer indes längere Zeit in Gebrauch gewesen ist, müssen die Gewichte des leeren und des mit Wasser gefüllten Pyknometers von neuem bestimmt werden, da sich diese Gewichte mit der Zeit nicht unerheblich ändern können.

Anmerkung. Die Berechnung wird wesentlich erleichtert, wenn man ein Pyknometer anwendet, welches bis zur Marke genau 50 g Wasser faßt. Das Auswägen des Pyknometers geschieht in folgender Weise: Man bestimmt das Gewicht des Pyknometers in leerem, reinem und trocknem Zustande, wägt dann genau 50 g Wasser ein, stellt das Pyknometer 1 Stunde in ein Wasserbad von 15° und ritzt an der Oberfläche der Flüssigkeit im Pyknometerhalse eine Marke ein. Das Auswägen des Pyknometers muß stets von dem Chemiker selbst ausgeführt werden. Bei Anwendung eines genau 50 g Wasser fassenden Pyknometers ist in der oben gegebenen Formel $b - a = 50$ und $s = 0{,}02\,(c - a)$.

2. Bestimmung des Alkohols. Der zum Zweck der Bestimmung des spezifischen Gewichtes (No. 1) im Pyknometer enthaltene Wein wird in einen Destillierkolben von 150—200 ccm Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nachgespült. Man gibt zur Verhinderung etwaigen Schäumens ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebigschen Kühler; als

Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde in ein Wasserbad von 15° und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, wägt und berechnet das spezifische Gewicht des Destillates in der unter No. 1 angegebenen Weise. Die diesem spezifischen Gewichte entsprechenden Gramme Alkohol in 100 ccm Wein werden aus der zweiten Spalte der Tabelle XVIII (im Anhange) entnommen.

Anmerkung. Bei der Untersuchung von Verschnittweinen ist der Alkohol in Volumprozenten nach Maßgabe der dritten Spalte der Tabelle XVIII anzugeben.

Anmerkung des Verfassers.

Um den Inhalt des Pyknometers leichter in den Kolben überzuführen, bedient man sich nach K. Windisch eines gebogenen, beiderseits offenen Glasröhrchens von nebenstehender Form (Fig. 295).

Man hält das Röhrchen an dem erweiterten Ende mit dem Finger zu, taucht den freien Schenkel in das Pyknometer und entleert den Inhalt desselben (nach dem Umdrehen des Pyknometers samt Röhrchen und dem Lüften des Fingers) in den Destillationskolben. Das Röhrchen, in dessen Inneres hierbei keine Flüssigkeit gelangt, wird äußerlich mit Wasser abgespült.

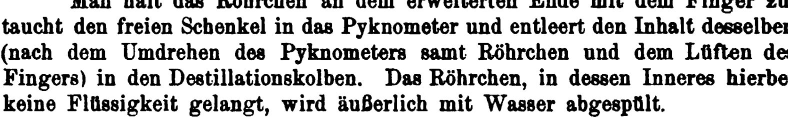


Fig. 295.

Als Destillationsvorlage bedient man sich am besten des Pyknometers mit dem becherförmigen Aufsatz (Fig. 292).

3. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen). Unter Extrakt (Gesamtgehalt an Extraktstoffen) im Sinne der Bekanntmachung vom 29. April 1892 (Reichs-Gesetzbl. S. 600) sind die ursprünglich gelöst gewesenen Bestandteile des entgeisteten und entwässerten ausgegorenen Weines zu verstehen.

Da das für die Bestimmung des Extraktgehaltes zu wählende Verfahren sich nach der Extraktmenge richtet, so berechnet man zunächst den Wert von x aus nachstehender Formel:

$$x = 1 + s - s_1.$$

Hierbei bedeutet

s das spezifische Gewicht des Weines (nach No. 1 bestimmt),

s_1 das spezifische Gewicht des alkoholischen, auf das ursprüngliche Maß aufgefüllten Destillats des Weines (nach No. 2 bestimmt).

Die dem Werte von x nach Maßgabe der Tabelle XIX (vergl. Anhang) entsprechende Zahl E wird aus der zweiten Spalte dieser Tabelle entnommen.

a) Ist E nicht größer als 3, so wird die endgültige Bestimmung des Extraktes in folgender Weise ausgeführt: Man setzt eine gewogene Platinschale von etwa 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf ein Wasserbad mit lebhaft kochendem Wasser und läßt aus einer Pipette 50 ccm Wein von 15° in dieselbe fließen. Sobald der Wein bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft ist, setzt man die Schale mit dem Rückstande $2^1/_2$ Stunden in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt.

b) Ist E größer als 3, aber kleiner als 4, so läßt man aus einer Bürette in die beschriebene Platinschale eine so berechnete Menge Wein fließen, daß nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen, und verfährt weiter, wie unter No. 3a angegeben.

Berechnung zu a und b. Wurden aus a Kubikzentimeter Wein, b Gramm Extrakt erhalten, so sind enthalten:

$$x = 100 \frac{b}{a} \text{ Gramm Extrakt in 100 ccm Wein.}$$

c) Ist E gleich 4 oder größer als 4, so gibt diese Zahl endgültig die Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Um einen Wein, der seiner Benennung nach einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, nach Maßgabe der Bekanntmachung vom 29. April 1892 zu beurteilen und demgemäß den Extraktgehalt des vergorenen Weines (s. No. 3 Absatz 1) zu ermitteln, sind die bei der Zuckerbestimmung (vergl. No. 10) gefundenen Zahlen zu Hilfe zu nehmen. Beträgt danach der Zuckergehalt mehr als 0,1 g in 100 ccm Wein, so ist die darüber hinausgehende Menge von der nach No. 3 a, 3 b oder 3 c gefundenen Extraktzahl abzuziehen. Die verbleibende Zahl entspricht dem Extraktgehalt des vergorenen Weines.

Anmerkungen des Verfassers:

1. Da auch die im Abschnitte a gegebenen Vorschriften nicht hinreichend zergliedert sind, um Differenzen bei der Extraktbestimmung auszuschließen, so hat die Kommission zur Bearbeitung einer deutschen Weinstatistik unter genauer und voller Berücksichtigung des obigen Abschnittes 3 a der amtlichen Anweisung folgendes Verfahren vorgeschlagen:[1])



Fig. 296.
Trockenschrank für Extraktbestimmungen im Wein.

50 ccm Wein von 15° werden in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtem Durchmesser versehen ist, an einem zugfreien Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Minuten in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung, und sorgt, sobald der Wein schwieriger fließt, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, daß alle Teile des Schaleninhalts durch den noch herumfließenden Anteil immer aufs neue benetzt werden bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Warten zu einem langsam fließenden Tropfen vereinigen läßt. Alsdann wird die Schale außen abgetrocknet und in die Zelle des unten beschriebenen Trockenschrankes, dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet, gebracht. Nach $2^1/_2$-stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben muß und die Zelle nicht geöffnet worden sein darf, wird die Schale so rasch als möglich mit Deckel, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen.

Da namentlich die Einrichtung des Trockenschrankes von wesentlichstem Einflusse auf die Übereinstimmung der Ergebnisse ist, so hat die oben genannte Kommission den vorstehenden Zellentrockenschrank,[2]) dessen Anordnungen und Ausmessungen sich als die zweckmäßigsten bewährt haben, empfohlen (Fig. 296).

Die einzelnen Zellen sind im Lichten 100 mm tief, 100 mm breit und 50 mm hoch. Sämtliche Zellen befinden sich ganz und beständig unter lebhaft siedendem Wasser, zu welchem Zwecke der Trockenschrank mit Vorrichtung für gleichbleibenden Wasserstand oder mit Rückflußkühler und mit ausreichender Heizvorrichtung versehen ist. Unter dieser

[1]) W. Möslinger, Extraktbestimmung im Weine. Forschungsberichte über Lebensmittel usw. 1896, **3**, 286.

[2]) Derartige Trockenschränke mit 2, 4 und mehr Zellen können von der Firma C. Desaga in Heidelberg und anderen Firmen bezogen werden.

Voraussetzung erscheint es unerheblich, wie viele solcher Zellen zu einem Schranke vereinigt sind. Die in festen Scharnieren und Angeln gehenden Türchen sind auf der Innenseite mit Asbest ausgekleidet, wodurch zugleich die nötige Dichtung bewirkt ist, und führen behufs Ventilation in der Höhe des Bodens und der Decke der Zelle je eine Horizontalreihe von drei kreisrunden Löchern von 2 mm Durchmesser. Im Asbest sind diese Löcher etwas weiter ausgeschnitten. Zum Schutze der Türenseite gegen die von der Flamme aufsteigenden Verbrennungsgase ist über die ganze Breite des Schrankes in der Verlängerung der Unterseite ein etwa 45 mm breites Schutzblech angebracht. Die Schalen sitzen nicht unmittelbar auf dem Boden der Zellen auf, sondern werden von je einem etwa 10 mm hohen Dreifüßchen getragen, welches symmetrisch in der Zelle befestigt werden kann.

2. Der Extrakt des Weines besteht vorwiegend aus nichtflüchtigen Säuren, Glyzerin, Mineralstoffen, wenig Zucker und sonstigen unbekannten Stoffen. L. Grünhut[1]) glaubt, daß der Extraktrest, d. h. Extrakt minus (nichtflüchtige Säure + Glyzerin + Mineralstoffe), wenn der Säurerest Möslingers (S. 766) geringer als 0,28 ist, mindestens 0,5 g betragen soll, um einer Extrakterhöhung durch künstlichen Glyzerinzusatz vorzubeugen.

4. Bestimmung der Mineralbestandteile. Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird der nach No. 3a oder 3b erhaltene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale hin und her bewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringen Aschengehalte in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiß geworden ist, gießt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft dieselbe zur Trockne, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. (Vergl. S. 195.)

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung. Wurden aus a Kubikzentimeter Wein b Gramm Mineralbestandteile erhalten, so sind enthalten:

$$x = 100 \frac{b}{a} \text{ Gramm Mineralbestandteile in 100 ccm Wein.}$$

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen. 50 ccm Wein werden in einem Becherglase mit Salzsäure angesäuert und auf einem Drahtnetz bis zum beginnenden Kochen erhitzt; dann fügt man heiße Chlorbaryumlösung (1 Teil kristallisiertes Chlorbaryum in 10 Teilen destilliertem Wasser gelöst) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man läßt den Niederschlag absetzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Chlorbaryumlösung zu der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf, läßt dasselbe 6 Stunden in der Wärme stehen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heißem Wasser aus, indem man jedesmal absetzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt, bringt zuletzt den Niederschlag auf das Filter und wäscht so lange mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr erzeugt. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht und geglüht; hierauf befeuchtet man den Tiegelinhalt mit wenig Schwefelsäure, raucht letztere ab, glüht schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden aus 50 ccm Wein a Gramm Baryumsulfat erhalten, so sind enthalten:

$$x = 0{,}6869 \text{ a Gramm Schwefelsäure } (SO_3) \text{ in 100 ccm Wein.}$$

Diesen x Gramm Schwefelsäure (SO_3) in 100 ccm Wein entsprechen:

$$y = 1{,}4958 \text{ a Gramm Kaliumsulfat } (K_2SO_4) \text{ in 1 l Wein.}$$

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, 4, 1161.

6. Bestimmung der freien Säuren (Gesamtsäure). 25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heiße Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als $^1/_4$-normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $^1/_{100}$ ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem, violettem Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockne Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen.

Berechnung. Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein a Kubikzentimeter $^1/_4$ Normal-Alkali verbraucht, so sind enthalten:

$x = 0{,}075$ a Gramm freie Säuren (Gesamtsäure), als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

Bei Verwendung von $^1/_3$ Normal-Alkali lautet die Formel:

$x = 0{,}1$ a Gramm freie Säuren (Gesamtsäure), als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

Anmerkung des Verfassers:

Bei der Säurebestimmung ist vor allem darauf zu achten, daß der Wein nur bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird, da beim Sieden selbst mit den Wasserdämpfen auch Essigsäure entweicht. Andererseits wird durch das Erhitzen die Kohlensäure vollständiger ausgetrieben als durch Schütteln und dergl. Überdies schwächt nach A. Halenke und W. Möslinger[1]) dieses Erhitzen bis zum beginnenden Sieden die verzögernde Wirkung der amphoter reagierenden Stoffe ganz erheblich ab, so daß der Endpunkt der Titration entschieden besser und leichter zu beobachten, also genauer festzustellen ist.

Halenke und Möslinger stellen ein empfindliches Lackmuspapier für die Säuretitration auf folgende Weise her:

200 mg feingepulverte Azolitminsäure werden in einer geräumigen Porzellanschale mittels 250 ccm siedend heißen, destillierten Wassers und 1,25 ccm Normalalkali in Lösung gebracht. Durch diese tiefblaue Tinktur werden Streifen neutralen Filtrierpapiers gezogen und auf Schnüren bei gewöhnlicher Temperatur in einem möglichst dunkel gehaltenen Zimmer — nicht Laboratoriumsraum — getrocknet. Die Trocknung bis zur gleichbleibenden blauvioletten Nuance nimmt bis zwei volle Tage in Anspruch. Von den so erhaltenen Streifen, welche zur Erhöhung der Gleichmäßigkeit vorteilhaft noch satiniert werden, sind die durch die Schnüre mißfarbigen Stellen und die Ränder abzutrennen und die nach Bedürfnis weiter zerkleinerten Streifen vor Luft und Licht geschützt in Metallkästen oder Glasbehältern aufzubewahren. Zu dieser Herstellung des Papieres ist noch zu bemerken, daß die Azolitminsäure nur dann brauchbar ist, wenn sie ein braunes, in reinem Wasser völlig unlösliches, in alkalihaltigem Wasser dagegen vollkommen ohne Rückstand lösliches Pulver darstellt. Es erscheinen im Handel auch sog. Azolitmine, die nichts als etwas veränderte Extrakte von Lackmus sind, die für den vorliegenden Zweck unbrauchbar sind.

Zur Einstellung der Lauge bedienen sich Halenke und Möslinger reiner gepulverter, über Schwefelsäure getrockneter Weinsteinsäure.

7. Bestimmung der flüchtigen Säuren. Man bringt 50 ccm Wein in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt und verschließt den Kolben durch einen Gummipfropfen mit 2 Durchbohrungen; durch die erste Bohrung führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, dünnes, unten fein ausgezogenes, oben stumpfwinklig umgebogenes Glasrohr, durch die zweite ein Destillationsaufsatz mit einer Kugel, welcher zu einem Liebigschen Kühler führt. Als Destillationsvorlage dient eine 300 ccm fassende Flasche, welche an der einem Rauminhalt von 200 ccm entsprechenden Stelle eine Marke trägt. Die flüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert. Dies geschieht in der Weise, daß man das bis auf den Boden des Destillierkolbens reichende enge Glasrohr durch einen Gummischlauch mit einer, ein Sicherheitsrohr tragenden Flasche in Verbindung setzt, in welcher ein lebhafter Strom von Wasserdampf entwickelt wird. Durch Erhitzen des Destillierkolbens

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, **34**, 276.

mit einer Flamme engt man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf etwa 25 ccm ein und trägt dann durch zweckmäßiges Erwärmen des Kolbens dafür Sorge, daß die Menge der Flüssigkeit in demselben sich nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Man versetzt das Destillat mit Phenolphthalein und bestimmt die Säuren mit einer titrierten Alkalilösung. Die flüchtigen Säuren sind als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) zu berechnen.

Berechnung. Sind zur Sättigung der flüchtigen Säuren aus 50 ccm Wein a Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normal-Alkali verbraucht worden, so sind enthalten:

x = 0,012 a Gramm flüchtige Säuren, als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) berechnet, in 100 ccm Wein.

Anmerkung des Verfassers.

K. Windisch schlägt die in Fig. 297 dargestellte Anordnung des Apparates vor. Als Dampfentwickler empfielt sich eine mit Schlauchstück und Sicherheitsrohr versehene Flasche aus Kupfer- oder Eisenblech. Windisch empfiehlt in Gemeinschaft mit Roettger,[1]) besonders bei stark essigstichigen Weinen statt 200 ccm stets 300 ccm überzudestillieren, um sämtliche flüchtige Säuren bis weit unter 0,01 g in 100 ccm Wein zu erhalten. Sie finden aber das indirekte Verfahren zur Bestimmung der flüchtigen Säuren für nahezu ebenso genau; bei Weißweinen wird durch 2-maliges, bei Rotweinen durch 3-maliges Eindampfen des Weines bezw. des mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen wieder auf-



Fig. 297. Apparat zur Destillation der flüchtigen Säuren.

gefüllten Rückstandes bis jedesmal zur Sirupdicke alle flüchtige Säure entfernt und durch Titration des Weines und des nach dem wiederholten Eindunsten erhaltenen, mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen gelösten Rückstandes aus der Differenz die Menge der flüchtigen Säuren.

8. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren. Die Menge der nichtflüchtigen Säuren im Wein, welche als Weinsteinsäure anzugeben sind, wird durch Rechnung gefunden.

Bedeutet:

a die Gramme freie Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,
b die Gramme flüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Essigsäure berechnet,
x die Gramme nichtflüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet,

so sind enthalten:

x = (a — 1,25 b) Gramm nichtflüchtige Säuren, als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

Anmerkung des Verfassers.

Nachdem R. Kunz[2]) Milchsäure als regelmäßigen Bestandteil des Weines erkannt und J. Möslinger[3]) nachgewiesen hat, daß mit dem Auftreten der Milchsäure ein Zurückgehen der Äpfelsäure verbunden ist, wird auch die Bestimmung dieser Säuren im Wein häufig notwendig.

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 9, 70.
[2]) Ebenda 1901, 4, 673.
[3]) Ebenda 1901, 4, 1120.

a) Milchsäure. R. Kunz versetzt 200 ccm Wein mit Baryumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion, dampft auf $^2/_3$ des Volumens ein, füllt den Rückstand auf 200 ccm auf, filtriert nach dem Durchmischen, dampft 150 ccm des Filtrats nach Sättigen mit Kohlensäure auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein, zersetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und zieht ihn 18 Stunden lang in einem geeigneten Apparat (Schacherl) mit Äther aus. Der Äther-Auszug wird mit etwa 30 ccm Wasser geschüttelt, der überstehende Äther verjagt, der Rückstand unter Anwendung eines Wasserdampfstromes bis zu einer Destillatmenge von 600—800 ccm von flüchtigen Säuren befreit, mit etwas überschüssigem Baryumhydroxyd unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und, falls noch alkalische Reaktion bestehen bleibt, mit Kohlensäure gesättigt. Darauf dampft man im Wasserbade bis auf 10 ccm ein, spült mit 40 ccm Wasser in einen Meßkolben von 150 ccm, füllt bis zur Marke mit 95 %-igem Alkohol auf, mischt, filtriert, dampft bis zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade ein, säuert mit Salzsäure an, setzt Natriumsulfat zu und bestimmt das gefällte Baryumsulfat in üblicher Weise. 1 Teil Baryumsulfat = 0,7725 Teile Milchsäure.

W. Möslinger verfährt wie folgt:

„Aus 50 oder 100 ccm des zu untersuchenden Weines wird in bekannter Weise mittels Wasserdampfes die flüchtige Säure abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit Barytwasser bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus abgesättigt. Nach dem Hinzufügen von 5—10 ccm 10 %-iger Chlorbaryumlösung wird bis auf etwa 25 ccm eingedampft und mit einigen Tröpfchen Barytwasser aufs Neue genaue Neutralität hergestellt. Man fügt nun vorsichtig in geringen Mengen unter Umrühren reinsten 95 % igen Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit etwa 70—80 ccm beträgt, und führt den Inhalt der Porzellanschale nunmehr unter Nachspülen mit Alkohol in einen 100 ccm-Kolben über, füllt mit Alkohol auf und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter, wobei der Trichter bedeckt gehalten wird. 80 ccm oder mehr des Filtrates werden unter Zusatz von etwas Wasser in einer Platinschale verdampft; der Rückstand wird alsdann vorsichtig verkohlt und — ohne die Asche weiß zu brennen, was überflüssig ist — seine Alkalität mit $^1/_2$ N.-Salzsäure in bekannter Weise bestimmt und in Kubikzentimetern N.-Alkalilauge ausgedrückt. 1 ccm Aschen-N.-Alkalität entspricht 0,090 g Milchsäure oder, wenn diese in Weinsäure umzurechnen ist, 0,075 g Weinsäure.

Zieht man es vor, die Mineralstoffe zu beseitigen, ehe man an die Überführung in die Baryumsalze und deren Trennung geht, so wird wiederum aus 50 oder 100 ccm Wein die flüchtige Säure abgetrieben, der Rückstand in der Schale mit etwas Weinsäure versetzt, wozu meist 0,2 bezw. 0.4 g ausreichen, und bis zum dünnen Sirup (d. h. bis auf wenige Kubikzentimeter) eingedampft. Man gießt den Rückstand in einen mit Glasstopfen versehenen, 50 ccm fassenden, graduierten Stehzylinder, spült mit wenigen Tropfen Wasser, bis das Volumen der wässerigen Flüssigkeit etwa 5 ccm beträgt, und darauf weiter mit kleinen Mengen von 95 %-igem Alkohol nach, immer unter Umschütteln, bis die Flüssigkeit 30 ccm beträgt; alsdann fügt man zweimal je 10 ccm Äther hinzu, indem man jedesmal kräftig schüttelt. Das Gesamtvolumen beträgt nunmehr 50 ccm. Man schüttelt und läßt absitzen, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden, gießt in eine Porzellanschale ab und spült mit Äther-Alkohol nach. Unter Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit nunmehr zunächst von Äther und Alkohol durch Eindampfen befreit, alsdann mit Barytwasser neutralisiert und — ohne Zusatz von Chlorbaryum — weiter verfahren wie oben.“

A. Partheil[1]) hält das Möslingersche Verfahren schon deshalb für fehlerhaft, weil die Milchsäure bei der Destillation im Wasserdampfstrome nicht unflüchtig ist, daher mit den flüchtigen Säuren zum Teil verloren geht. Wenngleich R. Kunz[2]) diesen Verlust für unerheblich hält, so weist W. Möslinger (l. c.) noch auf andere Fehlerquellen seines Verfahrens hin, so daß dasselbe nicht als genau bezeichnet werden kann.

b) Äpfelsäure. Zur Bestimmung der Äpfelsäure sind mehrere Verfahren in Vorschlag gebracht. W. Möslinger (l. c.) glaubt, daß die von Walden[3]) angegebene Eigen-

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, **5**, 1053.

[2]) Ebenda 1903, **6**, 728.

[3]) Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft 1897, **30**, 2889.

schaft des Urans in alkalischer Lösung, die Linksdrehung der Äpfelsäure um das 450-fache zu steigern, zu deren quantitativen Bestimmung geeignet ist; A. Hilger und H. Ley[1]) benutzen die Eigenschaft der Äpfelsäure, Palladiumchlorür — 1 g Äpfelsäure = 0,294 g Palladium — zu reduzieren, zu ihrer Bestimmung, während R. Kunz[2]) vorschlägt, die Äpfelsäure durch Erwärmen mit Natronhydrat bei 120—130° in Fumarsäure überzuführen, diese zuerst zusammen mit der Bernsteinsäure zu bestimmen und dann die Fumarsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu zerstören und von der Bernsteinsäure zu trennen.

Da alle drei Verfahren noch nicht eingehend durchgeprüft sind, so sei darauf nur verwiesen.

c) Bernsteinsäure. Das von R. Kunz (l. c.) zur Bestimmung der Bernsteinsäure angegebene Verfahren beruht im wesentlichen auf der vollständigen Unlöslichkeit des bernsteinsauren Baryums in 75%-igem Alkohol, der völligen Zerstörung der gleichfalls in dem Barytniederschlage befindlichen Weinsäure, Äpfelsäure, sowie der Extraktstoffe durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung und in der beinahe quantitativen Ausziehbarkeit der Bernsteinsäure aus wässeriger Lösung durch reinen Äther. Auch auf dieses Verfahren sei nur verwiesen.

d) Zitronensäure. Während die ersten drei Säuren natürliche Bestandteile des Weines sind, kommt die Zitronensäure in Trauben- und Obstweinen von Natur nicht vor; nur in den Beerenmosten (Johannis- und Stachelbeermost) besteht die Säure fast ganz aus Zitronensäure; in den Trauben- und Obstwein kann sie durch künstlichen Zusatz in Form von freier Säure oder Tamarindenmus gelangen. K. Windisch[3]) verfährt zum qualitativen Nachweis der Zitronensäure in Trauben- und Obstwein wie folgt: Man bringt den Alkoholgehalt eines Weines auf 10—12 g in 100 ccm, versetzt 50 ccm hiervon in einem Becherglase mit 10 ccm einer 10%-igen Lösung von Chlorbaryum, läßt 6 Stunden oder besser über Nacht stehen, gießt die überstehende klare Flüssigkeit ab, bringt den Rest mit dem aufgerührten Niederschlag auf ein Filter, läßt gut abtropfen, ohne mit Wasser auszuwaschen; den Niederschlag spült man nach Durchstoßen des Filters mit höchstens 15 ccm Wasser in ein Becherglas, erhitzt zum Sieden, zerlegt die Baryumsalze durch vorsichtiges Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure (1 : 9), filtriert vom Baryumsulfat in ein Probierröhrchen, setzt zu der Flüssigkeit, die nur wenig Äpfelsäure mehr enthält, 1—2 ccm Eisessig, ebensoviel einer gesättigten Lösung von Bleiacetat, erhitzt zum Sieden und filtriert heiß. Entsteht in dem Filtrat nach dem Erkalten eine milchige Trübung, so ist Zitronensäure vorhanden; hat sich ein sandiger, grünlich gefärbter Bodensatz von Bleitartrat abgeschieden, so erhitzt man das Filtrat nochmals zum Sieden, filtriert heiß und läßt erkalten; tritt jetzt wieder milchige Trübung auf, so ist mit Sicherheit Zitronensäure vorhanden.

e) Säurerest. W. Möslinger[4]) hat geglaubt, in dem Säurerest, welcher sich durch Abzug der freien Weinsäure + der Hälfte der Bitartrate + der 1,25-fachen flüchtigen Säure von der Gesamtsäure ergibt, der also im wesentlichen aus der halbgebundenen Weinsäure, freien Äpfelsäure (bezw. Milchsäure) und Bernsteinsäure besteht, einen wesentlichen Anhaltspunkt gewonnen zu haben, um beurteilen zu können, ob ein reiner oder überstreckter Traubenwein, ob ein Rosinen-, Trester- oder Hefenwein vorliege. Bei reinen Traubenweinen solle der Säurerest mindestens 0,28 g in 100 ccm Wein betragen. Diese Grenzzahl, wie das Verfahren ist aber von anderer Seite als nicht richtig bezw. unsicher bezeichnet worden, weshalb hier nur darauf verwiesen sei.

9. Bestimmung des Glyzerins.

a) **In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.** Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, 4, 49.

[2]) Ebenda 1903, 6, 728.

[3]) K. Windisch, Anleitung zur Untersuchung von Most u. Wein f. Praktiker. Wiesbaden 1904, 235.

[4]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 93.

Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch von 40% Kalkhydrat, daß auf je 1 g Extrakt 1,5—2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 5 ccm Alkohol von 96 Maßprozent versetzt, die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Maßprozent zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginn des Siedens und gießt die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10—12 ccm Alkohol von 96 Maßprozent wiederum heiß ausgezogen, der Auszug in das 100 ccm-Kölbchen gegossen und dies Verfahren so lange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem 100 ccm-Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Maßprozent auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein Faltenfilter in einen eingeteilten Glaszylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem heißen Wasserbade unter Vermeiden des lebhaften Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aufgenommen, die Lösung in einen eingeteilten Glaszylinder mit Stopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absolutem Alkohol nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Äther und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Zylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf gießt man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen.[1]) Nachdem man den Glaszylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und $1^1/_2$ Raumteilen absolutem Äther nachgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit auf einem heißen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden a Gramm Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 1{,}111\ a \text{ Gramm Glyzerin in 100 ccm Wein.}$$

b) **In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.** 50 ccm Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Alkohol von 96 Maßprozent zu, läßt den sich bildenden Niederschlag absetzen, filtriert die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Maßprozent aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach der unter No. 9a gegebenen Vorschrift weiter behandelt.

Berechnung. Wurden a Gramm Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 2{,}222\ a \text{ Gramm Glyzerin in 100 ccm Wein.}$$

Anmerkung. Wenn die Ergebnisse der Zuckerbestimmung nicht mitgeteilt sind, so ist stets anzugeben, ob der Glyzeringehalt der Weine nach No. 9a oder 9b bestimmt worden ist.

10. Bestimmung des Zuckers. Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung.

a) **Herstellung der erforderlichen Lösungen.** 1. Kupfersulfatlösung: 69,278 g kristallisiertes Kupfersulfat werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

---

[1]) K. Windisch empfiehlt zylindrische Wägegläschen mit eingeschliffenem Glasstopfen und etwa 7 cm hohen, senkrechten Wänden.

2. Alkalische Seignettesalzlösung: 364 g Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) und 103,2 g Natriumhydrat werden mit Wasser zu 1 l gelöst und die Lösung durch Asbest filtriert.

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

b) **Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.** Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalt desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden; Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen so weit verdünnt werden, daß die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) gibt an, auf das wievielfache Maß man den Wein verdünnen muß, damit die Lösung nicht mehr als 1 % Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, daß die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt. Enthält beispielsweise ein Wein 4,77 g Extrakt in 100 ccm, dann ist der Wein zur Zuckerbestimmung auf das $4{,}77-2 = 2{,}77$-fache oder abgerundet auf das dreifache Maß mit Wasser zu verdünnen. Man läßt in diesem Falle aus einer Bürette 33,3 ccm Wein von 15° in ein 100 ccm-Kölbchen fließen und füllt den Wein mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

c) **Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.** 100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1 %, 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines werden in einem Meßkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisiert und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weißweine handelt, 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so läßt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Wein auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 15° mit Wasser auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 20° gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ist das Volumen des Weines um $^1/_5$ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

α) Bestimmung des Invertzuckers. In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung läßt man aus einer Pipette 25 ccm des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fließen und kocht nach dem Wiederbeginn des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugepumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen[1]) und wäscht letzteres mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlage bei 100° getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparat, leitet trocknen und reinen Wasser-

[1]) Über eine zweckmäßige Anordnung eines derartigen Apparates vergl. S. 229.

stoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reduziert ist. Dann läßt man das Kupfer im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tabelle IV (vergl. Anhang). (Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heißer Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.)

β) Bestimmung der Saccharose. Man mißt 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff und Farbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1 %-igen Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter No. 10a angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung. Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfermenge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind enthalten:

$$x = 0,95\ (b - a) \text{ Gramm Saccharose in 100 ccm Wein.}$$

Anmerkung. Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

Anmerkung des Verfassers:

P. Kulisch[1]) hat durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, daß in einem nicht verdünnten Weine weit größere Mengen Salzsäure zur völligen Inversion der Saccharose erforderlich sind, als nach obiger Vorschrift zugesetzt werden sollen. Die Schwächung der Inversionskraft der Salzsäure wird durch die im Weine vorhandenen Salze minder stark invertierender Säuren verursacht. P. Kulisch schlägt daher vor, bei Weinen, welche auf weniger als das fünffache verdünnt werden müssen, größere Mengen Säure zu nehmen, nämlich bei nicht verdünnten Weinen bis zu 1 ccm 25 %-iger Salzsäure, während bei Weinen, welche zwischen zwei- und fünffach verdünnt sind, 0,5 ccm 25 %-iger Salzsäure genügen. Beim Zusatz von 1 ccm obiger Salzsäure ist zu beachten, daß einer Zunahme von weniger als 0,025 g Zucker auf 100 ccm der verdünnten Zuckerlösung keine Bedeutung beizumessen ist.

Über die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Glukose und Fruktose im Wein vergl. oben S. 234—238.

11. Polarisation. Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur große, genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° auszuführen.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines. a) Bei Weißweinen. 60 ccm Weißwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt und mit 3 ccm Bleiessig versetzt; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Zu 31,5 ccm des Filtrates setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 206.

Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum wird durch die Zusätze um $^1/_5$ vermehrt.

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittels Tierkohle auszuführen. Man mißt 50 ccm Wein in einem Meßkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisiert ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisierten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten Weinrückstande setzt man 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Weine enthaltenen Zuckers das Filtrat 75—100 ccm beträgt. Man dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30—40 ccm ein, filtriert den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisiert; eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation. a) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der gemäß No. 11 ausgeführten Polarisation nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker gefunden, und dreht der Wein mehr als 0,3° bis höchstens 0,6° nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach No. 19 zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter No. 12 d beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.

c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 höchstens 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als 0,6° nach rechts, so ist zunächst nach No. 19 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweis der vergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter No. 12 d angegebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.

d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach:

α) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft; der Verdampfungsrückstand wird mit so viel Wasser versetzt, daß die verdünnte Flüssigkeit nicht mehr als 15% Zucker enthält; die verdünnte Flüssigkeit wird in einem Kolben mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht enthält, versetzt und so lange bei 20—25° stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20%-igen Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Maßprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent gewaschen und der Alkohol größtenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 100 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2—3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlämmte Tierkohle, rührt mit einem Glasstabe wiederholt tüchtig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Zylinder und wäscht die Tierkohle mit

heißem Wasser aus, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation dieses Filtrates gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muß die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen. „Rotweine sind stets auf Teerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig zu prüfen. Ferner ist in dem Weine ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagenzien zu prüfen. Die bei dem Nachweise fremder Farbstoffe im einzelnen befolgten Verfahren sind stets anzugeben.“ Da nach dem neuen Weingesetz die Verwendung von Teerfarbstoffen und Kermesbeeren verboten, die Verwendung von tiefgefärbten südländischen Rotweinen zum Verschneiden erlaubt ist, so werden Teer-, wie auch Pflanzenfarbstoffe jetzt nur mehr selten zum Auffärben des Rotweines verwendet.

Anmerkung des Verfassers:

a) Nachweis von Teerfarbstoffen in Rotweinen. A. Hasterlik[1]) hat die verschiedenen Verfahren zum Nachweise der Teerfarbstoffe einer eingehenden Prüfung unterzogen, dessen Untersuchungen wir im nachfolgenden nach K. Windisch (l. c. S. 155) größtenteils folgen.

Zum Nachweise von Teerfarbstoffen im Rotwein dienen folgende Verfahren:

1. Das Verhalten des Weines gegen Bleiessig. Dasselbe kann nur zur vorläufigen Unterrichtung dienen.

Versetzt man 20 ccm Wein mit 10 ccm Bleiessig, erwärmt die Mischung schwach, schüttelt abermals gut um und filtriert, so liegt, wenn das Filtrat rot gefärbt ist, der Verdacht des Vorhandenseins eines Teerfarbstoffes vor. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß auch manche farbstoffreichen Rotweine ein schwach rotgefärbtes Filtrat der Bleiessigfällung liefern. Der Niederschlag mit Bleiessig ist bei reinem Rotwein schiefergrau, blaugrau, blaugrün oder grün, bei Vorhandensein z. B. von Kermesfarbstoff rotviolett.

2. Die Wollprobe nach N. Arato.[2]) Diese Probe ist von allen Proben wohl am besten zur Prüfung des Rotweins auf Teerfarbstoffe geeignet. Man verfährt folgendermaßen:

50—100 ccm des verdächtigen Weines läßt man 10 Minuten mit 5—10 ccm einer 10%-igen Kaliumbisulfatlösung und 3—4 Fäden weißer Wolle in einer Porzellanschale oder einem Becherglase kochen. Die Wolle wird nach dieser Behandlung herausgenommen, mit Wasser gewaschen und mit wässerigem Ammoniak behandelt. Enthält der Wein Teerfarbstoff, so nimmt die Wolle nach dem Kochen mit dem Bisulfat eine stärkere rote Farbe an, als bei reinen Weinen, und nach dem Behandeln mit Ammoniak verwandelt sich dieselbe nicht in ein schmutziges, grünliches Weiß, sondern bleibt entweder beständig rot oder nimmt eine gelbliche Färbung an, welche nach abermaliger Behandlung mit Wasser und nach Auswaschen mit Ammoniak wieder die ursprünglich rote Farbe hervortreten läßt.

Will man jetzt die Natur des fremden Farbstoffes ermitteln, so wäscht man zunächst die Wolle mit verdünnter Weinsäure, um die Weinfarbstoffe zu entfernen, und preßt dieselben zwischen Fließpapier ab. Hierauf bringt man die Wolle in ein Reagensglas und tröpfelt Schwefelsäure darauf, wobei kennzeichnende Erscheinungen für die verschiedenen Diazokörper auftreten. Ist man genötigt, den Farbstoff von der Wolle zu trennen, so gießt man so viel Schwefelsäure hinzu, daß die Wolle damit bedeckt ist, quetscht mit einem

[1]) Mitteilungen aus d. pharm. Institut u. Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Erlangen 1889, Heft 2, S. 51.

[2]) Arato, Metodo parala investigacion de algunos derivados del acquitran. Buenos Aires. Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, 28, 639.

Glasstabe das Ganze gehörig durch und läßt 5—10 Minuten stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm, nimmt die Wolle heraus und übersättigt mit Ammoniak. Nach dem Erkalten übergießt man mit 5—10 ccm reinem Amylalkohol und, um ein besseres Absetzen zu erzielen, mit einigen Tropfen Äthylalkohol, schüttelt, hebert ab, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure, wobei man gewisse Farbenwandlungen, je nach der Natur des Farbstoffs, erhält. In einigen Fällen empfiehlt es sich aber auch, den Amylalkohol mit Wasser auszuschütteln, welches ihm hierbei sämtlichen Farbstoff entzieht, und mit der wässerigen Lösung die Prüfung vorzunehmen.

3. Die Ausschüttelung des Weines mit Äther vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak.

100 ccm Wein werden mit 30 ccm Äther in einem Glaszylinder von etwa 30 mm Weite und 150 ccm Inhalt durchgeschüttelt; andere 100 ccm Wein werden nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak in derselben Weise ausgeschüttelt und beide Proben getrennt weiter behandelt. Von den klar abgesetzten Ätherschichten — ist beim Schütteln eine Emulsion entstanden, so fügt man zur Abscheidung des Äthers einige ccm Alkohol hinzu — hebt man mit einer Pipette 20—25 ccm Äther klar ab und verdunstet den Äther in einem Porzellanschälchen über einem 5 cm langen Faden rein weißer Wolle ein. Die Ätherlösung darf nicht filtriert werden, da geringe Mengen Fuchsin im Filter zurückgehalten werden können und dadurch dem Nachweise entgehen. Die an den Rändern der Schale sich abscheidenden Teile des Rückstandes löst man durch vorsichtiges Umschwenken wieder in dem noch nicht verdunsteten Äther und fixiert so alle in Äther gelösten Bestandteile auf der Wollfaser. Bei reinen Weinen ist die Wolle mit dem Verdampfungsrückstande der ammoniakalischen Ätherlösung rein weiß, während der ätherische Auszug des natürlichen Weines etwas bräunlich mißfarben wird. Wird dagegen der Wollfaden durch die ammoniakalische Ätherausschüttelung rot, so sind in dem Weine Teerfarbstoffe vorhanden; durch Betupfen mit Salzsäure wird der Faden farblos oder gelblich. Übersättigen mit Ammoniak ruft die rote Farbe wieder hervor.

Aus dem nicht ammoniakalisch gemachten Wein erhält man durch Ausschütteln mit Äther die sogenannten Säurefarbstoffe, welche die Wollfaser ebenfalls rot färben.

Nach Hasterlik lassen sich durch dieses Verfahren nur Fuchsin, Safranin und Chrysoidin im Rotweine nachweisen, nicht aber Säurefuchsin (rosanilinsulfosaures Natrium) und zahlreiche Azofarbstoffe.

4. Das Ausschütteln des natürlichen, des mit Schwefelsäure angesäuerten und des mit Ammoniak übersättigten Weines mit Amylalkohol.

Man schüttelt 100 ccm des natürlichen, des mit Schwefelsäure angesäuerten und des mit Ammoniak übersättigten Weines mit je 30 ccm Amylalkohol in Glaszylindern und beschleunigt nötigenfalls durch Zentrifugieren die Trennung der beiden Schichten.

α) Ist der amylalkoholische Auszug des mit Ammoniak übersättigten Rotweines rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe vorhanden.

β) Ist der amylalkoholische Auszug des ursprünglichen Weines rot gefärbt, so können Teerfarbstoffe vorhanden sein; aber auch viele junge und farbstoffreiche reine Weine zeigen dasselbe Verhalten. Versetzt man aber die rote amylalkoholische Lösung tropfenweise mit Ammoniak, so bleibt sie bei Gegenwart von Teerfarbstoffen rot, während sie bei reinen Rotweinen in blau, blaugrün oder grün übergeht.

γ) Der amylalkoholische Auszug des mit Schwefelsäure angesäuerten Rotweines ist auch bei reinen Rotweinen fast immer rot gefärbt. Man schüttelt denselben mit Wasser und prüft die wässerige Lösung mit Ammoniak, wie unter b angegeben ist, auf Teerfarbstoffe.

Durch diese drei Ausschüttelungen lassen sich auch die Azofarbstoffe und das Säurefuchsin nachweisen.

5. Die Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd nach P. Cazeneuve.

10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g Quecksilberoxyd 1 Minute lang geschüttelt und nach Absetzen durch ein 3—4-faches angefeuchtetes Filter filtriert. Dieselbe Operation ist mit einer zweiten Probe nach einmaligem Aufkochen vorzunehmen, wiederum erst gut absetzen zu lassen und durch ein 3—4-faches Filter zu filtrieren. Zeigt sich in

diesem Falle das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, daß zu kurze Zeit geschüttelt oder aufgekocht oder absetzen gelassen wurde, aber es ist dies keineswegs die Folge einer Farbfälschung. Ein klares, aber gefärbtes Filtrat ist dagegen für die Gegenwart von Teerfarben beweisend.

Auf diese Weise können nachgewiesen werden: Säurefuchsin, Bordeauxrot B, Roccelin, Purpurrot, Crocein BBB, Biebrichrot, Ponceau R, Ponceau B, Orange R, Orange RR, Orange RRR, Orange II, Tropaeolin M, Tropaeolin II, Gelb I, Binitronaphtolgelb, Gelb NS, Kongorot, Amaranthrot, Orseilleextrakt I und 2 B, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Heßpurpur.

Ist das Filtrat farblos, dann kann trotzdem fremder Farbstoff vorliegen, und zwar aus der Reihe derjenigen, welche gleichzeitig mit dem Weinfarbstoff niedergeschlagen werden; zu denen zählt Cazeneuve das Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupiersblau, Diphenylaminblau.

Bei Safranin, Chrysoidin, Chrysoin, Methyleosin, Gelb II, Rot NN, Rot I, Ponceau RR hängt es wiederum von den Mengenverhältnissen ab, in denen sie angewendet wurden, da diese Farbstoffe zum Teil von Quecksilberoxyd zurückgehalten werden.

Die vorstehenden Verfahren genügen zum Nachweise von Teerfarben im Rotweine, doch sind zum sicheren Nachweise derselben, wenn möglich, alle 5 Verfahren anzuwenden.

b) Nachweis von Pflanzenfarbstoffen im Rotweine. Der Nachweis pflanzlicher Farbstoffe, wie von Malven, Heidelbeeren, Holunder, Ligusterbeeren usw., ist außerordentlich unsicher, mit voller Bestimmtheit zu führen unmöglich. Die Unterscheidung dieser Farbstoffe von dem Rotweinfarbstoffe scheint lediglich auf dem Einfluß zu beruhen, den der größere Gerbstoffgehalt und Gehalt an sonstigen Kämme- und Trester-Extraktivstoffen auf die Farbenreaktionen ausübt.

Nur der Farbstoff der Kermesbeeren (Phytolacca) unterscheidet sich von dem des Rotweines in auffallender Weise durch den rotvioletten Bleiessigniederschlag. Zu seiner weiteren Bestätigung kann die Reaktion mit Ätzbaryt, wobei Ausscheidung blauer bis violetter Flocken erfolgt, sowie die Reaktion mit Alaun und Natriumkarbonat dienen, auf die hier nur verwiesen sei.[1])

Im Anschlusse an den Nachweis fremder Farbstoffe im Rotwein möge hier auch der

Nachweis fremder Farbstoffe im Weißweine

kurz besprochen werden.

Als Färbemittel für Weißweine kommt fast ausschließlich Karamel in Betracht. Teerfarbstoffe dürften für diesen Zweck wohl nur höchst selten verwendet werden. Zur Prüfung auf Teerfarbstoffe dienen die oben unter A angegebenen Verfahren.

Zum Nachweise des Karamels dient das Verfahren von P. Carles mit Eiweißlösung: Man preßt frisches Hühnereiweiß durch ein dichtes Flanellläppchen und mischt mit dem gleichen Volumen Wasser. Von dieser Eiweißlösung gießt man 2 ccm in 20 ccm Wein, schüttelt tüchtig durch und filtriert. Entsteht bloß geringfügige Trübung und steht das Filtrat dem ursprünglichen Wein an Stärke der Färbung nur wenig oder gar nicht nach, so liegt Grund zu der Annahme vor, daß der Wein mit Karamel gefärbt ist. Der normale Farbstoff eines Weißweines ist durch Eiweiß fällbar.

Außer diesem Verfahren bestehen noch mehrere Vorschläge[2]) zum Nachweise von Karamelfarbstoff; über das Verfahren von C. Amthor mit Paraldehyd vergl. S. 693.

Weine, welche aus eingedampftem Most hergestellt sind, geben natürlich ebenfalls die Karamelreaktionen, da bei dem Eindampfen des Mostes durch Zersetzung des Zuckers Karamel gebildet wird.

14. Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinsteins und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.

a) Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure. „Man setzt zu 100 ccm Wein in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 0,5 ccm einer 20%-igen Kaliumacetatlösung und 15 g ge-

[1]) Vergl. R. Heise, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1895, **11**, 513.

[2]) Vergl. K. Windisch, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 350.

pulvertes reines Chlorkalium. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 15 ccm Alkohol von 95 Maßprozent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinsteins eingeleitet hat, läßt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann den kristallinischen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Goochschen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem Platindrahtnetz von mindestens $^1/_2$ mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Wittschen Porzellansiebplatte; in beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Zum Auswaschen des kristallinischen Niederschlages dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 ccm Alkohol von 95 Maßprozent und 100 ccm destilliertem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Kubikzentimetern dieser Lösung abgespült, wobei man jedesmal gut abtröpfeln läßt. Sodann werden Filter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgießen von wenigen Kubikzentimetern der Waschflüssigkeit ausgewaschen; von letzterer dürfen im ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird darauf mit siedendem, alkalifreiem, destilliertem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene, bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedhitze mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden bei der Titration a Kubikzentimeter $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, so sind enthalten:

$$x = 0{,}0375\ (a + 0{,}6)^{1)}$$ Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm Wein."

b) Bestimmung der freien Weinsteinsäure. „50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der unter No. 4 vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destilliertem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Flüssigkeit wird mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden a Kubikzentimeter Wein angewendet und bei der Titration b Kubikzentimeter $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach No. 14 a bestimmt), so sind enthalten:

$$x = c - \frac{3{,}75\,(20 - b)}{a}$$ Gramm freie Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.

Ist $a = 50$, so wird $x = c + 0{,}075\,b - 1{,}5$; ist $a = 25$, so wird $x = c + 0{,}15\,b - 3$."

c) Bestimmung des Weinsteins. „50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der unter No. 4 vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird mit heißem, destilliertem Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtriert und die Schale sowie das Filter mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der wässerige Aschenauszug wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden d Kubikzentimeter Wein angewendet und bei der Titration e Kubikzentimeter $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach No. 14 a bestimmt), so berechnet man zunächst den Wert von n aus nachstehender Formel:

$$n = 26{,}67\,c - \frac{100\,(20 - e)}{d}.$$

---

1) Die 0,6 ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge entsprechen der Löslichkeit des Weinsteins in der Fällungs- und Waschflüssigkeit. Die Löslichkeit des Weinsteins in denselben beträgt unter den obigen Bedingungen 1 : 4500.

α) Ist n gleich Null oder negativ, so ist sämtliche Weinsteinsäure in der Form von Weinstein in dem Weine vorhanden; dann sind enthalten:

$x = 1{,}2533\ c$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

β) Ist n positiv, so sind enthalten:

$$x = \frac{4{,}7\,(20 - e)}{d}$$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein."

d) **Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.** „Die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure wird aus den bei der Bestimmung der freien Weinsteinsäure und des Weinsteins unter No. 14 b und c gefundenen Zahlen berechnet. Haben b, d und e dieselbe Bedeutung wie dort, und ist:

α) n gleich Null oder negativ gefunden worden, so ist an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in dem Weine nicht enthalten;

β) n positiv gefunden worden, so sind enthalten:

$$x = \frac{3{,}75\,(e - b)}{d}$$ Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein;

γ) n positiv gefunden worden und freie Weinsäure nicht vorhanden, so sind:

$$x = c - \frac{3{,}75\,(20 - e)}{d}$$ Gramm

an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein enthalten."

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weißweinen. „Das unter No. 5 für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weißweine."

16. Bestimmung der schwefligen Säure. „Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung: Ein Destillierkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebigschen Kühler; an diesen schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligotsche Röhre).

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu 1 l), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und läßt 100 ccm Wein aus einer Pipette in den Kolben fließen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g sirupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure zur Hälfte ab.

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muß, in ein Becherglas, spült die Peligotsche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure zu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird genau in der unter No. 5 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung. Wurden a Gramm Baryumsulfat gewogen, so sind:

$x = 0{,}2748\ a$ Gramm schweflige Säure (SO_2) in 100 ccm Wein.

Anmerkung 1. Der Gesamtgehalt der Weine an schwefliger Säure kann auch nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden: Man bringt in ein Kölbchen von ungefähr 200 ccm Inhalt 25 ccm Kalilauge, die etwa 56 g Kaliumhydrat im Liter enthält, und läßt 50 ccm Wein so zu der Lauge fließen, daß die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigem Umschwenken läßt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 1 Teil Schwefelsäure mit 3 Teilen Wasser) und einige Kubikzentimeter Stärkelösung und titriert die Flüssigkeit mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung; man läßt die Jodlösung hierbei rasch, aber vorsichtig so lange zutropfen, bis die blaue Farbe der Jodstärke nach vier- bis fünfmaligem Umschwenken noch kurze Zeit anhält.

Berechnung der gesamten schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a ccm $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

$$x = 0{,}00128\ a \text{ Gramm gesamte schweflige Säure } (SO_2) \text{ in 100 ccm Wein.}$$

Zufolge neuerer Erfahrungen ist ein Teil der schwefligen Säure im Weine an organische Bestandteile gebunden, ein anderer im freien Zustande oder als Alkalibisulfit im Weine vorhanden. Die Bestimmung der freien schwefligen Säure geschieht nach folgendem Verfahren: Man leitet durch ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang Kohlensäure, entnimmt dann aus der frisch entkorkten Flasche mit einer Pipette 50 ccm Wein und läßt diese in das mit Kohlensäure gefüllte Kölbchen fließen. Nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung titriert.

Berechnung der freien schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a Kubikzentimeter $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

$$x = 0{,}00128\ a \text{ Gramm freie schweflige Säure } (SO_2) \text{ in 100 ccm Wein.}$$

Der Unterschied der gesamten schwefligen Säure und der freien schwefligen Säure ergibt den Gehalt des Weines an schwefliger Säure, die an organische Weinbestandteile gebunden ist.

Anmerkung 2. Wurde der Gesamtgehalt an schwefliger Säure nach dem in der Anmerkung 1 beschriebenen Verfahren bestimmt, so ist dies anzugeben. Es ist wünschenswert, daß in jedem Falle die freie bezw. die an organische Bestandteile gebundene schweflige Säure bestimmt wird."

17. Bestimmung des Saccharins und Nachweis von Dulcin. „Man verdampft 100 ccm Wein unter Zusatz von ausgewaschenem. grobem Sande in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1—2 ccm einer 30 %-igen Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther bei mäßiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und fährt mit dem Ausziehen fort, bis man 200—250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den größten Teil der Äther-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Äther gut nach, verjagt dann Äther und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf. Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft sie zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit der vier- bis fünffachen Menge festem Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden Kalisalpeter ein. Man löst die weiße Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzsäure an und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter No. 5 vorgeschriebenen Weise.

Berechnung. Wurden bei der Verarbeitung von 100 ccm Wein a Gramm Baryumsulfat gewonnen, so sind enthalten:

$$x = 0{,}7857\ a \text{ Gramm Saccharin in 100 ccm Wein."}$$

Anmerkung des Verfassers:

Bevor man eine quantitative Bestimmung des Saccharins nach vorstehendem Verfahren, dessen Ausführungsweise von Hilger und Spaeth herrührt, ausführt, empfiehlt es sich, zunächst qualitativ auf das Vorhandensein von Saccharin zu prüfen. Dies kann dadurch geschehen, daß man den nach obigem Verfahren gewonnenen Rückstand des Äther-Petrolätherauszuges auf seinen Geschmack prüft. Saccharin — dieselbe Eigenschaft zeigt aber auch Dulcin — läßt sich durch den stark süßen Geschmack noch in sehr geringen Mengen scharf erkennen. Zur Erkennung des Dulcins soll man nach C. Morpurgo[1]) den Ätherrückstand mit 2 Tropfen Phenol und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure kurze Zeit erwärmen, zu der bräunlich-roten, sirupartigen Flüssigkeit einige ccm Wasser hinzufügen und zu dieser Mischung, nachdem sie in ein Reagensglas umgefüllt und erkaltet ist, ein wenig Ammoniak oder wässerige Natronlauge zufließen lassen. Das Erscheinen einer blauen oder

[1]) Chem.-Ztg. 1893, 17, Repert. 135.

veilchenblauen Zone an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten soll die Anwesenheit des Dulcins beweisen.

Zum Nachweise von Saccharin kann auch die Überführung desselben in Salizylsäure und der Nachweis der letzteren dienen. Der in der oben angegebenen Weise erhaltene Rückstand des Äther-Petrolätherauszuges wird mit wenig Natronlauge auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit $^1/_2$—1 g Ätznatron $^1/_2$ Stunde im Silbertiegel (am besten im Ölbade) bei 250° geschmolzen. Die mit Wasser aufgenommene und mit Schwefelsäure angesäuerte Schmelze zieht man mit Äther aus, verdampft diesen und prüft den Rückstand mit Eisenchloridlösung auf Salizylsäure.

Selbstverständlich muß man sich vorher durch Prüfen des Rückstandes des Äther-Petrolätherauszuges mit Eisenchloridlösung von der Abwesenheit von Salizylsäure in dem Weine überzeugt haben. Ist in dem Weine Salizylsäure vorhanden, so schmilzt man den Rückstand des Äther-Petrolätherauszuges mit Soda und Salpeter und prüft die Schmelze auf Schwefelsäure, die sich bei Anwesenheit von Saccharin aus der Sulfogruppe des Saccharins bildet.

Über weitere Verfahren zum qualitativen Nachweis von Saccharin siehe K. Windisch l. c. S. 141.

18. Nachweis der Salizylsäure. „50 ccm Wein werden in einem zylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, daß keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Äther-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Eine rotviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salizylsäure an.

Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszug nach der oben gegebenen Vorschrift."

19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin. „Man versetzt 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol von 96 Maßprozent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Entsteht dagegen ein klumpiger, zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum Teil an den Wandungen des Gefäßes hängen bleibt, so muß der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft werden."

„100 ccm Wein werden auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Maßprozent versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 2 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt über. Man fügt 1 ccm Salzsäure von 1,12 spezifischem Gewicht hinzu, verschließt das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 m langes, beiderseits offenes Rohr führt, und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Sodalösung alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Maß verdünnt und der entstandene Zucker mit Fehlingscher Lösung nach dem unter No. 10 beschriebenen Verfahren bestimmt. Der Zucker ist aus zugesetztem Dextrin oder arabischem Gummi gebildet worden; Weine ohne diese Zusätze geben, in der beschriebenen Weise behandelt, höchstens Spuren einer Zuckerreaktion."

Anmerkung des Verfassers:

Um zu entscheiden, ob einem Weine Dextrin oder Gummi zugesetzt ist, benutzt man die wässerige Lösung des durch den Alkoholzusatz entstandenen Niederschlages, die bei Gegenwart von Dextrin rechtsdrehend, dagegen bei Anwesenheit von arabischem Gummi linksdrehend ist. Die Lösung der aus dem Gummi durch Erhitzen mit Salzsäure entstehenden Galaktose dreht stärker rechts, als die aus dem Dextrin gebildete Glukose. Ein weiteres Unterscheidungsmittel von Gummi und Dextrin bildet das Verhalten gegen Bleiessig, durch welchen Gummi aus seinen Lösungen gefällt wird, Dextrin aber nicht.

20. Bestimmung des Gerbstoffes.

a) Schätzung des Gerbstoffgehaltes. „In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung nach II. No. 6 einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40 %-igen Natriumacetatlösung läßt man eine 10 %-ige Eisenchloridlösung tropfenweise so lange hinzufließen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Tropfen der 10 %-igen Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff.

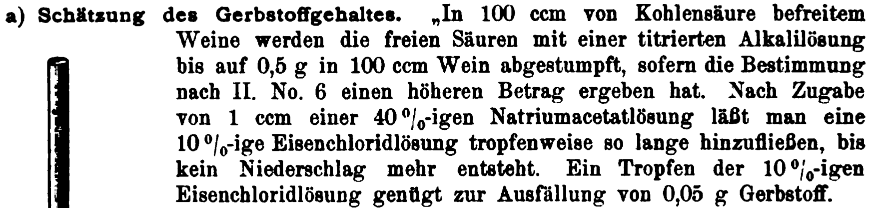


Fig. 298. Meß-Gläschen für Gerbstoff-Bestimmungen. 1/1 natürl. Größe.

b) Bestimmung des Gerbstoffgehaltes. Die Bestimmung des Gerbstoffes kann nach einem der üblichen Verfahren erfolgen; das angewandte Verfahren ist in jedem Falle anzugeben."

Anmerkung des Verfassers:

1. Zur annähernden quantitativen Bestimmung des Gerbstoffes im Wein kann das Verfahren von J. Neßler und M. Barth[1]) dienen, welches auf der Messung des Volumens des schwarzen Niederschlages von gerbsaurem Eisenoxyd in eigens für diesen Zweck konstruierten, kalibrierten Röhrchen beruht, welche in ihrem unteren Teil verengt und in Zehntelkubikzentimeter geteilt sind (vergl. Fig. 298). Setzt sich der Niederschlag ab, dann sind je 3 ccm Niederschlag nach 24 Stunden annähernd entsprechend 0,10 % Gerbstoff.

Demnach läßt sich für die annähernde Ermittelung des Gerbstoffgehaltes aus der Menge des nach 24 Stunden abgesetzten Eisenniederschlages folgende Tabelle zusammenstellen:[2])

ccm Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines %	ccm Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines %
0,1	0,003	1,0	0,033
0,2	0,007	2,0	0,066
0,3	0,010	3,0	0,10
0,4	0,013	4,0	0,13
0,5	0,017	5,0	0,17
0,6	0,020	6,0	0,20
0,7	0,023	9,0	0,30
0,8	0,027	12,0	0,40
0,9	0,030		

Setzt sich der Niederschlag aus irgend einem Grunde nicht ab, dann ist eine Vergleichsprüfung der Farbenstärke oder Undurchsichtigkeit mit Flüssigkeiten von bekanntem Gerbstoffgehalt vorzunehmen. In dem in Fig. 298 abgebildeten Gläschen nach obigem Verfahren angestellte Versuche haben nachstehende Anhaltspunkte für die Schätzung

[1]) Bei manchen Weinen scheidet sich nach Barth neben der schwarzen Gerbstoffverbindung des Eisens ein voluminöser, gallertartig grauer Niederschlag aus; derselbe scheint zum Teil aus Eisenverbindungen pektinartiger Körper zu bestehen (der Phosphorsäuregehalt des Weines allein bedingt ihn nicht), wenigstens läßt sich die Bildung dieses Niederschlages völlig umgehen, wenn man vorher eine Alkoholfällung in der Weise vornimmt, daß man 12 ccm Wein mit 30 ccm Weingeist versetzt, umschüttelt, nach dem Absetzen des Niederschlages 35 ccm (entsprechend 10 ccm ursprünglichem Weine) abfiltriert, auf etwa 6 ccm eindunstet, mit Wasser auf 10 ccm bringt und nun behandelt, wie oben angegeben.

[2]) Vergl. M. Barth, Weinanalyse 1884, 29.

des Gerbstoffgehaltes ergeben. Die Eisenniederschläge wurden durch Aufschütteln gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt und es zeigten sich:

bei 0,05 % Gerbstoffgehalt die oberen 18 mm dicken Flüssigkeitsschichten völlig undurchsichtig, die unteren 8 mm dicken Flüssigkeitsschichten nur äußerst schwach durchscheinend;
„ 0,02 „ Gerbstoff obere Schichten durchscheinend, untere durchsichtig;
„ 0,01 „ obere und untere Schichten deutlich durchsichtig; die Flüssigkeit dunkelblaugrau;
„ 0,005 „ die Flüssigkeit lichtblaugrau;
„ 0,002 „ „ „ noch deutlich grünlichgelb;
„ 0,001 „ „ „ sehr schwach grünlichgelb.

Weine mit mehr als 0,05 % Gerbstoff, bei denen sich die Gerbstoffniederschläge nach 24 Stunden nicht völlig absetzen, sind mit gemessenen Mengen Wasser so weit zu verdünnen, bis ihr Gerbstoffgehalt innerhalb der aufgeführten Zahlenwerte liegt.

Bei Rotweinen mit hohem Gerbstoffgehalt führt man die Fällung des Gerbstoffes als Eisenoxydsalz am besten zunächst in graduierten Zylindern zu 25 ccm aus, erleichtert das Absetzen des Niederschlages alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 ccm, und erst, wenn er sich auch dann nicht absetzen mag, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten Wein eine kolorimetrische oder opakimetrische Vergleichsprüfung in dem oben beschriebenen Gläschen vor.

Genauere Ergebnisse erhält man nach dem Oxydationsverfahren von Neubauer-Loewenthal[1]), bei welchem die Gerb- und Farbstoffe des Weines in der Kälte durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung oxydiert werden.

Bezüglich der Ausführung dieser sowie anderer Verfahren zur Gerbstoffbestimmung im Wein muß auf die Quellen oder auf die ausführlicheren Werke, wie des Verfassers Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin bei Julius Springer, oder K. Windisch (l. c. S. 165 ff.) verwiesen werden (vergl. auch S. 715).

2. Nach M. Barth[2]) enthalten Tresterweine verhältnismäßig mehr Gerbsäure als Traubenweine, welche den Extraktgehalt einseitig und unzulässig erhöht. Die Tresterextraktbestandteile entsprechen mindestens dem 5-fachen Betrage der aus den Trestern in Lösung gehenden Gerbstoffmenge. Barth forderte daher (1899), daß bei solchen Weinen, die im Wege einer normalen Kellerbehandlung einen Teil ihres Extraktes der Auslaugung von Trester verdanken, nach Abzug der 5-fachen Menge des Gerbstoffgehaltes vom Gesamtextrakt noch ein Rest verbleiben muß, welcher der Forderung der Bekanntmachung des Bundesrates vom 29. April 1892 entspricht, also 1,5 g Extraktrest zeigt; verbleibt nach Abzug der 5-fachen Menge des Gerbstoffgehaltes vom Gesamtextrakt weniger als 1,5 g Extraktrest, so liegen Tresterweine bezw. Gemische von diesen mit Traubenweinen vor. Dieser Vorschlag M. Barths scheint, abgesehen davon, daß die Grenze für den Extrakt jetzt 1,6 g in 100 ccm beträgt, bis jetzt keine allgemeine Berücksichtigung gefunden zu haben.

21. Bestimmung des Chlors. „Man läßt 50 ccm Wein aus einer Pipette in ein Becherglas fließen. macht ihn mit einer Lösung von Natriumkarbonat alkalisch und erwärmt das Gemisch mit aufgedecktem Uhrglase bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung. Den Inhalt des Becherglases bringt man in eine Platinschale, dampft ihn ein, verkohlt den Rückstand und verascht genau in der bei der Bestimmung der Mineralbestandteile (No. 4) angegebenen Weise. Die Asche wird mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet, mit warmem Wasser ausgezogen, die Lösung in ein Becherglas filtriert und unter Umrühren so lange mit Silbernitratlösung (1 Teil Silbernitrat in 20 Teilen Wasser gelöst) versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit im Wasserbade, läßt es an einem dunklen Orte erkalten, sammelt den Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht denselben mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus und trocknet den Niederschlag auf dem Filter bei 100°. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel mit Deckel verbrannt. Nach

[1]) Annal. Oenol. 1873, 2, 1.
[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, 2, 106.

dem Erkalten benetzt man das Chlorsilber mit einem Tropfen Salzsäure, erhitzt vorsichtig mit aufgelegtem Deckel, bis die Säure verjagt ist, steigert hierauf die Hitze bis zum beginnenden Schmelzen, läßt sodann das Ganze im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden aus 50 ccm Wein a Gramm Chlorsilber erhalten, so sind enthalten:

$x = 0{,}4945$ a Gramm Chlor in 100 ccm Wein, oder
$y = 0{,}816$ a Gramm Chlornatrium in 100 ccm Wein."

22. Bestimmung der Phosphorsäure. „50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5—1,0 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und zur dickflüssigen Beschaffenheit verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schließlich samt dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt filtriert; zu der Lösung setzt man ein Gemisch[1]) von 25 ccm Molybdänlösung (150 g Ammoniummolybdat in 1%-igem Ammoniak zu 1 l gelöst) und 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und erwärmt auf einem Wasserbade auf 80°, wobei ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat entsteht. Man stellt die Mischung 6 Stunden an einen warmen Ort, gießt dann die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag 4—5 mal mit einer verdünnten Molybdänlösung (erhalten durch Vermischen von 100 Raumteilen der oben angegebenen Molybdänlösung mit 20 Raumteilen Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 80 Raumteilen Wasser aus), indem man stets den Niederschlag absetzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt. Dann löst man den Niederschlag im Becherglase in konzentriertem Ammoniak auf und filtriert durch dasselbe Filter, durch welches vorher die abgegossenen Flüssigkeitsmengen filtriert wurden. Man wäscht das Becherglas und das Filter mit Ammoniak aus und versetzt das Filtrat vorsichtig unter Umrühren mit Salzsäure, solange der dadurch entstehende Niederschlag sich noch löst. Nach dem Erkalten fügt man 5 ccm Ammoniak und langsam und tropfenweise unter Umrühren 6 ccm Magnesiamischung (68 g Chlormagnesium und 165 g Chlorammonium in Wasser gelöst, mit 260 ccm Ammoniak von 0,96 spezifischem Gewicht versetzt und auf 1 l aufgefüllt) zu und rührt mit einem Glasstabe um, ohne die Wandung des Becherglases zu berühren. Den entstehenden kristallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat läßt man nach Zusatz von 40 ccm Ammoniaklösung 24 Stunden bedeckt stehen. Hierauf filtriert man das Gemisch durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 Teil Ammoniak von 0,96 spezifischem Gewicht und 3 Teile Wasser) aus, bis das Filtrat in einer mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösung keine Trübung mehr hervorbringt. Der Niederschlag wird auf dem Filter getrocknet und letzteres in einem gewogenen Platintiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Tiegelinhalt mit Salpetersäure, verdampft dieselbe mit kleiner Flamme, glüht den Tiegel stark, läßt ihn im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden aus 50 ccm Wein a Gramm Magnesiumpyrophosphat erhalten, so sind enthalten:

$x = 1{,}2751$ a Gramm Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) in 100 ccm Wein."

23. Nachweis der Salpetersäure. 1. In Weißweinen. a) „10 ccm Wein werden entgeistet, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrates läßt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfließen, daß sich die beiden Flüssigkeiten nebeneinander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten.

[1]) Die Molybdänlösung ist in die Salpetersäure zu gießen, nicht umgekehrt, da anderenfalls eine Ausscheidung von Molybdänsäure stattfindet, die nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist.

b) Zum Nachweis kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach No. 23 unter 1a nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Tierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtriert dasselbe und prüft das Filtrat nach No. 23 unter 1a.

2. In Rotweinen. 100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert. Zum Filtrate gibt man 4 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle. Man filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach der in No. 23 unter 1a gegebenen Vorschrift. Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der in No. 23 unter 1b gegebenen Vorschrift.

Anmerkung. Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden; Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen nicht angewendet werden."

Anmerkung des Verfassers:

Soll die Salpetersäure im Weine quantitativ bestimmt werden, so verfährt man am besten nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann. Vergl. darüber unter Salpetersäurebestimmung S. 144 und unter „Wasser".

24 und 25. Nachweis von Baryum und Strontium. „100 ccm Wein werden eingedampft und in der unter No. 4 angegebenen Weise verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das trockne Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen (vergl. S. 106 u. 107)."

26. Bestimmung des Kupfers. „Das Kupfer wird in $^1/_2$—1 l Wein elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen."

C. Sonstige Bestimmungen.

Für eine Reihe von Untersuchungsverfahren des Weines sind in der amtlichen Anweisung keine Vorschriften gegeben worden. Soweit dieselben nicht oben bereits im Anschlusse an die einzelnen Vorschriften der amtlichen Anweisung Berücksichtigung gefunden haben, sollen im nachfolgenden noch diejenigen Verfahren beschrieben werden, welche bei der Untersuchung des Weines häufiger angewendet werden, während bezüglich der sonstigen, seltener vorkommenden Bestimmungen auf die ausführlicheren Werke verwiesen werden muß.

1. Bestimmung des Gesamtstickstoffs. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Weine erfolgt nach dem Verfahren von Kjeldahl.

50 ccm Wein (bei Süßwein 25 ccm) werden anfangs vorsichtig mit kleiner Flamme, später auf dem Wasserbade bis zum dünnen Sirup im Kjeldahl-Kolben eingedampft; darauf setzt man 20 ccm Schwefelsäure usw. zu und verfährt im übrigen wie oben S. 138. Zuckerreiche Weine läßt man zweckmäßig wie Bier (S. 734) vorher mit einer Spur Hefe vergären, wobei nötigenfalls der in der Hefe zugesetzte Stickstoff berücksichtigt werden muß.

2. Nachweis und Bestimmung der Borsäure. a) Nachweis der Borsäure. 50 ccm Wein werden in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche wird mit 10 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit 2 ccm Salzsäure versetzt. Darauf taucht man einen Streifen gelbes Kurkumapapier in die Lösung und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100°. Bei Gegenwart von Borsäure nimmt das Kurkumapapier nach 4—5 Minuten eine braunrote Farbe an, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in blauschwarz übergeht. (Vergl. S. 480.)

b) Bestimmung der Borsäure. Da geringe Mengen von Borsäure als normale Weinbestandteile ermittelt worden sind, so ist es zur Beurteilung, ob ein Zusatz von Borsäure stattgefunden hat, bei starker qualitativer Reaktion notwendig, die Borsäure

quantitativ zu bestimmen. Das kann wie in der Milch S. 480 geschehen. Auf die Verfahren von Th. Rosenblatt[1]) und F. A. Gooch[2]) sei nur verwiesen.

3. Nachweis von Fluor wie bei Milch S. 482 oder Bier S. 737 bezw. S. 747.

4. Nachweis von Wismut. Wismut muß in der salzsauren Lösung der Asche durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden; ein hierdurch entstandener brauner Niederschlag deutet auf Schwefelwismut. Derselbe kann höchstens noch Kupfer — Blei ist wohl nicht anzunehmen — einschließen und ist davon nach den bekannten Verfahren zu trennen. Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts löst man das Schwefelwismut in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon und wägt dasselbe nach dem Glühen als Wismutoxyd (Bi_2O_3). Man kann es aus der tunlichst neutralisierten Lösung auch durch Fällen mit Kaliumbichromat als Bismutylchromat [$(BiO)_2Cr_2O_7$] bestimmen; dasselbe wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 120° getrocknet.

5. Die Bestimmung von Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron usw.

Die Bestimmung dieser Bestandteile erfolgt in der nach No. 4, S. 762 hergestellten Asche, jedoch nötigenfalls unter Verwendung einer größeren Menge Wein nach den bekannten Verfahren der quantitativen anorganischen Analyse. Vergl. Untersuchung der Pflanzenaschen S. 200. K. Windisch weist das Eisen im Wein qualitativ dadurch nach, daß er 10 ccm Wein in einem Probierröhrchen zur Oxydation von Eisenoxydulverbindungen erst kräftig mit Luft schüttelt, darauf die Säure bis auf 0,5 g in 100 ccm mit Alkali abstumpft, 1 ccm einer 40 %-igen Lösung von Natriumacetat und etwa 1 ccm einer 1 %-igen Tanninlösung zugibt und schüttelt. Bei Anwesenheit von Eisen tritt Blaufärbung auf.

D. Anhaltspunkte für die Beurteilung des Weines.

1. Beurteilung des Weines nach Maßgabe des Weingesetzes. Auf Grund des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 ist „Wein das durch alkoholische Gärung aus dem Safte der Weintraube hergestellte Getränk". Das Gesetz erstreckt sich dann weiter auf einige erlaubte Arten der Weinbehandlung, auf verbotene Herstellungsverfahren und auf verbotene Zusätze. Die Bestimmungen des Gesetzes hierüber müssen bei der Beurteilung eines Weines berücksichtigt werden und bedürfen noch einiger Erläuterungen.[3])

Erlaubte Arten der Weinbehandlung. Nach Maßgabe des neuen Weingesetzes sind erlaubt, d. h. im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 nicht als Verfälschung oder Nachahmung anzusehen:

1. Die anerkannte Kellerbehandlung einschließlich der Haltbarmachung, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiß, Gelatine, Hausenblase und desgl.), von Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure in den Wein gelangen. Jedoch darf die Menge des zugesetzten Alkohols nicht mehr als 1 Volumprozent (1 Raumteil auf 100 Raumteile Wein) betragen; nur Dessertweinen (Süd-Süßweinen) darf mehr Alkohol zugesetzt werden.

Anmerkung. Der Nachweis eines höheren Alkoholzusatzes ist oft sehr schwer; er gründet sich hauptsächlich auf das innerhalb weiter Grenzen schwankende Alkohol-Glyzerinverhältnis.

Es gibt noch verschiedene andere Kellerbehandlungen. Die Frage, ob sie erlaubt oder unerlaubt sind, hängt wesentlich davon ab, ob sie zu den „anerkannten" Kellerbehandlungen gehören.

2. Der Verschnitt von Wein mit Wein, auch von Rotwein mit Weißwein; der Verschnitt darf als Rotwein verkauft werden.

3. Die Entsäuerung des Weines mit reinem gefälltem kohlensaurem Kalk.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1887, **26**, 18.

[2]) Analyst 1887, **12**, 92 u. 132.

[3]) Ich folge hierin vorwiegend den Ausführungen von K. Windisch, **Das Weingesetz vom 24. Mai 1901, Berlin 1902, und Untersuchung von Most und Wein für Praktiker,** Wiesbaden 1904, 289.

4. Der Zusatz von technisch reinem Rohrzucker, Rübenzucker, Invertzucker und technisch reinem Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung, unter folgenden Bedingungen:

a) Der Zusatz darf nur erfolgen, um den Wein zu verbessern; er darf also nur bei wirklich verbesserungsbedürftigen (zu sauren oder zu zuckerarmen) Mosten stattfinden.

b) Durch den Zusatz darf die Menge des Weines nicht erheblich vermehrt werden.

Es muß also die Eigenart des Weines erhalten bleiben, und insofern setzt sich der Zusatz von Zuckerwasser (das Gallisieren) von selbst eine Grenze. Im übrigen sind Punkt a und b je nach Lage des einzelnen Falles zu beurteilen.

c) Der gezuckerte Wein darf
1. nach seiner Beschaffenheit,
2. nach seiner chemischen Zusammensetzung,
3. namentlich auch in seinem Extrakt und Mineralstoffgehalt

nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, herabgesetzt werden.

Anmerkung. Zur Beurteilung, ob dieser Forderung Genüge geleistet ist, muß neben der Zusammensetzung des fraglichen Weines auch die mittlere chemische Zusammensetzung der Naturweine des betreffenden Weinbaugebietes und Jahrganges bekannt sein. Für letzteren Zweck soll und kann die seit Jahren veröffentlichte sog. Weinstatistik dienen.

Nach den Ausführungsbestimmungen des Bundesrates vom 2. Juli 1901 dürfen durch die Zuckerung des Mostes (Zusatz von Zuckerwasser) die Bestandteile des Weines nicht unter folgende Grenzzahlen für 100 ccm sinken:

	Gesamt-Extrakt	Extrakt nach Abzug der nichtflüchtigen Säure	Extrakt nach Abzug der Gesamt-Säure	Mineralstoffe
Weißwein	1,6 g	1,1 g	1,0 g	0,13 g
Rotwein	1,7 „	1,3 „	1,2 „	0,16 „

Bezüglich dieser Grenzzahlen ist Folgendes zu beachten:

α) Die Grenzzahlen gelten nur für gezuckerte (gallisierte) Weine, nicht für Naturweine. Letztere können auch in den Handel gebracht werden, wenn die Grenzzahlen nicht erreicht sind.

Die Frage, ob ein Naturwein vorliegt, läßt sich unter Umständen durch eine Bestimmung der Menge von Chlor und Salpetersäure — herrührend von dem zur Streckung verwendeten, an Chloriden und Nitraten reichem Wasser — entscheiden. Naturweine pflegen 0,002—0,020 g durchweg nur 0,002—0,006 g Chlor in 100 ccm Wein zu enthalten; größere Mengen treten nur in einem Naturwein dann auf, wenn der betreffende Weinbergsboden reich an Chloriden ist. Salpetersäure kommt in einem Naturwein, wenn überhaupt, so nur in sehr geringer Menge vor. Geringe Mengen Salpetersäure können auch durch Spülen der Bottiche und Fässer mit salpetersäurehaltigem Wasser in den Wein gelangen. Andererseits aber kann auch, weil es salpetersäurefreie bezw. -arme Wässer gibt, oder weil durch die Gärung und Lagerung Salpetersäure zerstört wird, aus dem Ausbleiben der Salpetersäure-Reaktion noch nicht geschlossen werden, daß eine Verlängerung durch Wasser nicht stattgefunden hat. Eine starke Salpetersäure-Reaktion macht aber einen Wein als Naturwein immer verdächtig.

In anderen Fällen kann auch der Gehalt an Magnesia und Natron Anhaltspunkte über eine zu große Streckung des Weines geben. Der Magnesia-Gehalt des Weines schwankt für 100 ccm Wein von 0,010—0,031 g oder von 2,0—15,0 % der Asche; der Natron-Gehalt schwankt nach O. Krug[1]) — auf Grund von 49 untersuchten Naturweinen — zwischen 0,0004—0,006 mg für 100 ccm Wein und beträgt in den bei weitem meisten Fällen kaum mehr als 1 % der Asche.

β) Jeder gezuckerte Wein muß in seinem Extrakt- und Mineralstoff-Gehalt den vorstehenden Grenzzahlen entsprechen; aber darum allein genügt er dem Weingesetz noch nicht; auch die anderen Bestandteile bezw. die gesamte Zusammensetzung darf nicht

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 10, 417.

unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des betreffenden Weinbaugebietes herabsinken.

Anmerkung. Zur Beurteilung dieser Frage kann unter Umständen die Bestimmung des Extraktrestes S. 762 und des Säurerestes S. 766 dienen.

γ) Gezuckerte Weine, die den Vorschriften des Weingesetzes nicht genügen, dürfen weder feilgehalten noch verkauft werden; sie gelten im Sinne des Gesetzes als Kunstweine und dürfen daher auch nicht mit anderen Weinen verschnitten („rückverbessert") werden, um sie auf den vorgeschriebenen Extrakt- und Mineralstoff-Gehalt zu bringen.

δ) Gezuckerte, den Vorschriften des Weingesetzes genügende Weine dürfen ohne Deklaration der Zuckerung — nur auf Befragen des Käufers ist die Angabe zu machen — unter der Bezeichnung „Wein", nicht aber unter einer Bezeichnung in den Handel gebracht werden, welche die Annahme erwecken könnte, daß sie Naturweine sind.

2. Unerlaubte bezw. verbotene Herstellungsverfahren für Traubenweine. Nach § 3 des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 sind für die gewerbsmäßige Herstellung oder Nachmachung von Wein folgende Verfahren verboten:

a) Die Herstellung von Tresterwein bezw. ein Aufguß von Zuckerwasser und Wasser auf ganz oder teilweise entmostete Trauben, auf Trauben und Weißweintraubenmaische; zur vollen Rotweintraubenmaische ist jedoch der Zusatz wässeriger Zuckerlösungen unter den unter 1 No. 4c angegebenen Bedingungen erlaubt. Auch ist die Trockenzuckerung (Zusatz von festem Zucker) zur Weißweinmaische, die Vergärung von Weißweinmost oder Weißwein über fremden Trauben nicht ausdrücklich verboten.

Anmerkung. Die unter Verwendung eines Aufgusses von Zuckerwasser auf ganz oder teilweise ausgepreßte Trauben hergestellten Weine (Tresterweine, petiotisierte Weine) sind ärmer an Extraktstoffen, freien Säuren und Stickstoff, als die normalen Traubenweine, dagegen stets reich an Gerbstoff (S. 779) und mitunter auch an Mineralbestandteilen (namentlich Kalk), welche in erheblicheren Mengen (auch Salpetersäure) durch das verwendete Wasser in den Tresterwein gelangen können. Während reine Tresterweine gewöhnlich ziemlich sicher erkannt werden können, ist der Nachweis eines Zusatzes von Tresterwein zu Traubenwein meist sehr schwierig. Aus einem hohen Gerbstoffgehalte allein darf niemals auf einen Verschnitt mit Tresterwein geschlossen werden.

b) Die Herstellung von Hefenwein durch Aufguß von Zuckerwasser auf Hefe.

Anmerkung. Hefenweine sind gewöhnlich arm an Extrakt, Säuren und Gerbstoff, dagegen verhältnismäßig reich an Mineralstoffen; Hefenpreßweine auch reich an Stickstoff.

c) Die Herstellung von Rosinen- und Trockenbeerweinen bezw. die Verwendung von getrockneten Früchten (auch in Auszügen oder Abkochungen) oder eingedickten Moststoffen, unbeschadet der Verwendung bei der Herstellung von solchen Getränken, welche als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprunges in den Handel kommen. Betriebe, in welchen eine derartige Verwendung stattfinden soll, sind von dem Inhaber vor dem Beginne des Geschäftsbetriebes der zuständigen Behörde anzuzeigen.

Anmerkung. Rosinen- und Trockenbeerweine zeigen im allgemeinen in der Zusammensetzung keine Abweichung von natürlichen Traubenweinen.

d) Die Verwendung von künstlichen Süßstoffen (Saccharin, Dulcin usw.).

e) Die Verwendung von Säuren, säurehaltigen Stoffen, insbesondere von Weinstein und Weinsäure, von Bukettstoffen, künstlichen Moststoffen oder Essenzen; jedoch dürfen aromatische oder arzneiliche Stoffe bei der Herstellung von solchen Weinen, welche als landesübliche Gewürztränke oder als Arzneimittel unter den hierfür gebräuchlichen Bezeichnungen (Wermutwein, Maiwein, Pepsinwein, Chinawein u. dgl.) in den Verkehr kommen, verwendet werden.

f) Der Zusatz von Obstmost und Obstwein, von Gummi oder anderen Stoffen, durch welche der Extraktgehalt erhöht wird.

Getränke vorstehender Art dürfen nicht gewerbsmäßig hergestellt, feilgehalten oder verkauft werden. Für die Herstellung eines Haustrunkes oder Gesindeweines dürfen

Trester-, Hefen- und Rosinenwein verwendet werden, ebenso für die Branntweinbereitung, letzteres jedoch nur unter Steuerkontrolle.

Anmerkung. Der Gehalt der Weine an Gesamtsäure schwankt im allgemeinen zwischen 0,4 und 1,5 g in 100 ccm Wein.

Weine aus reifen Trauben enthalten in der Regel keine freie Weinsäure, sehr saure Weine aus unreifen Trauben dagegen enthalten häufig freie Weinsäure; außerdem kann freie Weinsäure aus Weinstein durch die Kellerbehandlung (häufiges Schwefeln) gebildet werden.

Zahlreiche Untersuchungen nach den (nicht ganz fehlerfreien) Verfahren von J. Neßler und M. Barth, bezw. von Berthelot und A. de Fleurien haben ergeben, daß die freie Weinsäure in Weinen mit höchstens 0,8 g Gesamtsäure in 100 ccm Wein nicht mehr als $^1/_6$ bis höchstens $^1/_5$ der gesamten nicht flüchtigen Säuren des Weines ausmacht, dagegen soll in Weinen mit mehr als 0,8 g Gesamtsäure der Gehalt an freier Weinsäure oft viel höher sein.[1])

Der Weinsteingehalt der Weine schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Der Zusatz von Weinstein zum Weine kann durch die chemische Untersuchung nicht ermittelt werden.

Unter den „säurehaltigen Körpern“, deren Zusatz zum Weine gleichfalls verboten ist, sind in erster Linie die Obstweine zu verstehen. Wenn auch die Obstweine im reinen Zustande von den Traubenweinen sich wesentlich (namentlich durch das Fehlen von Weinsteinsäure und deren Salzen) unterscheiden, so ist es doch meist nicht möglich, durch die chemische Untersuchung einen Verschnitt von Traubenwein mit Obstwein nachzuweisen.

Der Äpfelwein hat in der Regel weniger Alkohol und Säuren, dagegen mehr säurefreien Extrakt und mehr sog. Pektinstoffe als der Traubenwein.

Ein Zusatz von Bukettstoffen zum Weine läßt sich bis jetzt durch die chemische Untersuchung nicht erbringen.

3. Verbotene Zusätze. I. Nach § 7 des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 dürfen die nachbenannten Stoffe, nämlich:

1. lösliche Aluminiumsalze (Alaun u. dergl.),
2. Baryumverbindungen,
3. Borsäure,
4. lösliche Fluorverbindungen,
5. Glyzerin,
6. Kermesbeeren,
7. Magnesiumverbindungen,
8. Salizylsäure,
9. Oxalsäure,
10. unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit,
11. unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker,
12. Strontiumverbindungen,
13. Teerfarbstoffe,
14. Wismutverbindungen,

oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, Weinen, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, welche bestimmt sind, anderen als Nahrungs- oder Genußmittel zu dienen, bei oder nach der Herstellung nicht zugesetzt werden.

Zur Beurteilung des Weines auf Grund der vorstehenden Bestimmungen des Weingesetzes ist noch folgendes zu bemerken (im allgemeinen nach K. Windisch l. c.):

Anmerkungen. Zu 1. Es ist nicht möglich, den Alaun als solchen im Weine nachzuweisen. Bei den geringen Mengen Alaun, die beim Schönen des Weines, namentlich beim Klären des Schaumweines, in denselben gelangen, ist es meist nicht möglich, auf Grund des Tonerdegehaltes einen Alaunzusatz nachzuweisen, da auch der Tonerdegehalt des reinen Weines schwankend ist. Die Anwendung der Klärerde wird von dem Verbot nicht getroffen.

Zu 2. Baryumverbindungen sind zum Entgipsen vorgeschlagen; ihre Verwendung ist auch verboten, selbst wenn keine Spur Baryum im Wein verbleibt.

Zu 3. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß die Borsäure ein normaler Bestandteil des Weines ist. Doch sind die im natürlichen Weine enthaltenen Borsäuremengen so gering, daß sie nach dem üblichen Verfahren kaum nachgewiesen werden können. Da die Borsäure nur in größeren Mengen konservierend wirkt, so muß sie sich, falls ein

[1]) B. Haas, Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene u. Warenk. 1890, 4, 258.

künstlicher Zusatz stattgefunden hat, auch quantitativ bestimmen lassen. Ripper fand als natürlich vorkommenden Bestandteil in 1 l Wein 0,00152 g, F. Schaffer in 31 Sorten 0,008—0,050 g Borsäure in 1 l.

Zu 4. Auch Fluor soll spurenweise als natürlicher Bestandteil im Wein vorkommen; diese Spuren würden sich aber nach den S. 163c und 747 angegebenen Verfahren nicht oder doch kaum nachweisen lassen.

Zu 5. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß bei der Gärung des Mostes auf 100 Gewichtsteile Alkohol meist 7—14 Gewichtsteile Glyzerin entstehen. Die Weine enthalten auf 100 g Alkohol selten mehr als 14 g Glyzerin. Bei einem Weine, der auf 100 g Alkohol mehr als 14 g Glyzerin enthält, ist zu berücksichtigen, daß

a) bei langem Lagern des Weines infolge der Verdunstung des Alkohols durch die Faßwandungen usw. und dadurch, daß beim Auffüllen mit anderem Wein immer neue Alkohol- und Glyzerinmengen in den lagernden Wein gelangen, von denen der Alkohol wieder zum Teil verdunstet und so fort, allmählich eine Anreicherung an Glyzerin stattfindet;

b) durch die Einwirkung des Kahmpilzes ein Teil des Alkohols oxydiert werden kann;

c) gerade unter den feinsten Weinen solche mit einem höheren Glyzerinverhältnisse vorkommen können, nämlich dann, wenn die Gärung von an Hefenährstoffen sehr reichen Mosten unter besonders günstigen Verhältnissen verlief.

Erst eine erhebliche Überschreitung des gewöhnlichen Alkohol-Glyzerinverhältnisses läßt bei solchen Weinen einen Glyzerinzusatz als sicher erscheinen. Hierbei ist wieder zu berücksichtigen, daß man ein höheres Glyzerinverhältnis (10—14 g Glyzerin auf 100 g Alkohol) nur bei Weinen mit einem höheren Gehalt an sonstigen „neutralen Extraktstoffen" findet.

Infolgedessen hat die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland den Beschluß gefaßt,[1]) daß eine Beanstandung wegen Glyzerinzusatzes dann angezeigt ist, wenn bei einem 0,5 g in 100 ccm Wein übersteigenden Gesamtglyzeringehalte

α) der Extraktrest (Extrakt vermindert um die nichtflüchtigen Säuren) zu mehr als $^2/_3$ aus Glyzerin besteht, oder

β) bei einem Verhältnis von Glyzerin zu Alkohol von mehr als 10 : 100 der Gesamtextrakt nicht mindestens 1,8 g in 100 ccm oder der nach Abzug des Glyzerins vom Extrakte verbleibende Rest nicht 1 g in 100 ccm beträgt (vergl. auch Extraktrest nach Grünhut S. 762).

Zu 6. Die Kermesbeeren, welche als giftig gelten, werden wegen des blauroten Saftes vorwiegend in südlichen Ländern, weniger bei uns, zur Färbung des Rotweines benutzt.

Zu 7. Magnesiumverbindungen dürften schon wegen der abführenden Wirkungen selten zur Weinbereitung verwendet werden. Die Verwendung läßt sich nur durch eine quantitative Bestimmung feststellen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die natürlichen Weine 0,010—0,031 g Magnesia in 100 ccm zu enthalten pflegen.

Zu 8. Nach L. Medicus[2]) soll auch ein Bestandteil der Traubenkämme mancher Trauben die Salizylsäurereaktion mit Eisenchlorid geben, wenn man 100 ccm Wein dem vorgeschriebenen Verfahren unterwirft. Wenn man aber nur 50 ccm mit dem Äther-Petroläthergemisch ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand mit 10 ccm Wasser aufnimmt, gibt der Bestandteil der Traubenkämme die Salizylsäurereaktion nicht mehr.

Nach den Untersuchungen von Mastbaum[3]) u. a. ist der Bestandteil tatsächlich Salizylsäure (etwa 1 mg in 1 l).

Zu 9. Oxalsäure ist erst vereinzelt als Zusatz zu Wein beobachtet worden; sie ist giftig. Behufs Nachweises derselben entfernt man durch Eindunsten auf dem Wasserbade den Alkohol, füllt mit Wasser wieder auf dasselbe Volumen, säuert mit Essigsäure

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1894, **33**, 630.

[2]) Bericht über die 9. Vers. d. fr. Vereinigung bayer. Vertreter der angew. Chemie in Erlangen. Berlin 1890, S. 42, bei Julius Springer.

[3]) Chem.-Ztg. 1901, 25, 465.

an und setzt Chlorcalcium zu. Bei Anwesenheit von Oxalsäure entsteht sofort ein Niederschlag von Calciumoxalat, dessen Menge durch Wägen des Kalkes oder durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt werden kann. Ein bei längerem Stehen entstehender Niederschlag muß auch auf Schwefelsäure und Weinsäure untersucht werden.

Zu 10. Der Nachweis von unreinem (freien Amylalkohol enthaltendem) Sprit zum Weine dürfte sich innerhalb der erlaubten Grenze des Alkoholzusatzes bis jetzt wohl schwer auf chemischem Wege erbringen lassen.

Zu 11. Die Ausleseweine des Herzoglich Nassauischen Kabinettskellers verhalten sich nach den Untersuchungen von C. Schmitt und dem Kaiserlichen Gesundheitsamte bei der Prüfung auf unreinen Stärkezucker so, als ob sie einen Zusatz von solchem erfahren haben. Soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, darf man indes wohl annehmen, daß sich die Stoffe, die das Verhalten von unreinem Stärkezucker zeigen, nur in den Ausleseweinen, nicht aber in den gewöhnlichen Handelsweinen finden (K. Windisch l. c.). Ferner kann eine Rechtsdrehung des Weines bei der Prüfung auf unreinen Stärkezucker auch durch gewisse Bestandteile mancher Honigsorten (Koniferenhonige) verursacht sein. Wegen des hohen Preises des Honigs dürfte jedoch ein Zusatz von Honig zum Wein kaum in Betracht kommen.

Zu 12. Von den Strontiumverbindungen gilt dasselbe wie von den Baryumverbindungen. Baryum und Strontium werden in üblicher Weise bestimmt (S. 107).

Zu 13. Über den Nachweis von Teerfarbstoffen vergl. S. 771.

Zu 14. Wismutverbindungen sind vereinzelt zur Frischhaltung, besonders von Äpfelweinen, beobachtet worden. Über den Nachweis vergl. S. 782.

II. Weine usw., welchen einer der vorbezeichneten Stoffe zugesetzt ist, dürfen weder feilgehalten noch verkauft, noch sonst in den Verkehr gebracht werden. Dasselbe gilt für Rotwein, dessen Gehalt an Schwefelsäure in 1 l Flüssigkeit mehr beträgt, als sich in 2 g neutralem schwefelsaurem Kalium vorfindet (nämlich 0,9184 g SO_3). Diese Bestimmung findet jedoch auf solche Rotweine keine Anwendung, welche als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen. Sie dürfen mehr Schwefelsäure enthalten.

Für sämtliche in den Apotheken feilgehaltenen Weine, auch Dessertweine und Weißweine, schreibt der Nachtrag zum deutschen Arzneibuche (3. Ausgabe, Berlin 1895, S. 348) dieselbe oberste Grenze des Schwefelsäuregehaltes vor, wie das Weingesetz für Rotwein.

4. Beurteilung des Weines nach Maßgabe des Nahrungsmittelgesetzes und auf Grund seiner sonstigen Beschaffenheit. Für andere Behandlungen und Zusätze zum Wein, die im Weingesetz nicht ausdrücklich genannt sind, findet das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 mit den §§ 10—14 zur Beurteilung von Fragen sinngemäße Anwendung. Außer den genannten Frischhaltungsmitteln sind noch Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd, Benzoesäure, Abrastol usw. in Gebrauch. Derartige Behandlungen und Zusätze werden dann je nach den obwaltenden Umständen nach dem Nahrungsmittelgesetz zu beurteilen sein, obschon sie sich auch nach dem Weingesetz, welches künstliche Frischhaltungsmittel tunlichst auszuschließen sucht, von selbst verbieten. In diesem Sinne sind auch die geschwefelten, essigstichigen und anderen kranken Weine zu beurteilen.

a) Der Gehalt an schwefliger Säure. Durch das nicht zu umgehende Schwefeln der Lagerfässer gelangen stets geringe Mengen schwefliger Säure in den Wein. Dieses ist nach § 2 No. 1 des Weingesetzes erlaubt, während nach § 20 No. 1 der Bundesrat befugt ist, die Grenzzahlen für den Gehalt an schwefliger Säure festzusetzen. Da dieses bis jetzt nicht geschehen ist, so können hier nur die verschiedenen Ansichten über diese Frage mitgeteilt werden. Die vom Wein aufgenommene schweflige Säure bleibt als solche nicht lange bestehen, sondern wird alsbald zum geringen Teil in Schwefelsäure, zum größten Teil in gebundene, vorwiegend in aldehydschweflige Säure übergeführt, und letztere gilt für bedeutend weniger schädlich als die freie schweflige Säure. Der Gehalt der Weine an gesamtschwefliger Säure wurde nach zahlreichen Bestimmungen für 1 l zu 10—300 mg gefunden, wovon nur 0—150 mg, durchweg nur 0—40 mg, ungebunden als freie schweflige Säure vorhanden waren. Die Forderungen über die höchste zulässige Menge an schwefliger Säure lauten sehr verschieden; die serbische Regierung will nur 20 mg, der Königl.

ungarische Landessanitätsrat nur 30 mg gesamtschweflige Säure für 1 l zulassen, während ein Gutachten der medizinischen Fakultät Wien 8 mg freie und 200 mg gebundene schweflige Säure für 1 l als zulässig erklärt und deutsche Nahrungsmittelchemiker in Gemeinschaft mit Ärzten sich auf folgende höchste Grenzzahlen geeinigt haben, nämlich:

200 mg gesamt- (freie und gebundene) schweflige Säure für 1 l, wovon
180 mg an organische Weinbestandteile gebundene schweflige Säure und
20 mg als freie schweflige Säure in 1 l vorhanden sein dürfen.

L. Grünhut und W. Fresenius[1]) benutzen zum Nachweise eines überstarken Schwefelns den Alkalitätsfaktor der Weinasche, worunter sie die Gesamtalkalität, die 0,1 g Mineralstoffen entspricht, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normal-Alkali, verstehen; also

$$\text{Alkalitätsfaktor} = \frac{\text{Gesamtalkalität} \times 0.1}{\text{Mineralstoffgehalt}}.$$

Dieser Faktor wurde in einer großen Anzahl von Weinen, die in normaler Weise geschwefelt waren, zu 0,8—1,0 gefunden. Wenn bei einheimischen Weinen der Alkalitätsfaktor unter 0,65 sinkt und deren Gehalt an Schwefeltrioxyd (SO_3) gleichzeitig mehr als 20 % der Asche beträgt, so können dieselben als übermäßig geschwefelt bezeichnet werden, auch wenn der Gehalt an freiem und gebundenem Schwefeldioxyd (SO_2) in normalen Grenzen liegt.

b) Essigstichige Weine. Gute (gewöhnliche Trink-) Weine pflegen nur 0,015 bis 0,050 g Essigsäure in 100 ccm zu enthalten; Weine mit einem Gehalt von 0,100—0,150 g Essigsäure in 100 ccm gelten als krank, solche mit einem Gehalt von 0,150—0,200 g in 100 ccm als verdorben. Die Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie[2]) hat folgende Anhaltspunkte für die Beurteilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure (Essigsäure) gegeben:

α) Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weißweine hinsichtlich der flüchtigen Säure als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0,09, deutsche Rotweine, wenn sie nicht mehr als 0,12 g flüchtige Säure in 100 ccm aufweisen.

β) Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden, sollen deutsche Weißweine gelten, welche zwar über 0,09, aber nicht über 0,12, deutsche Rotweine, die zwar über 0,12, aber nicht über 0,16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten.

γ) Deutsche Weißweine, die über 0,12 und deutsche Rotweine, die über 0,16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten, stellen keine normale Handelsware mehr vor, sind gutachtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergibt.

δ) Ein Weiß- oder Rotwein ist dann als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalt von über 0,12 bezw. 0,16 g flüchtiger Säure in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist.

ε) Deutsche Edelweine und Weine, die länger als 10 Jahre im Faß gelagert haben, werden von den Bestimmungen in α, β und γ nicht getroffen. Die Beurteilung derselben nach ihrem Gehalt an flüchtiger Säure hat unter Berücksichtigung der besonderen, von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen.

c) Einfluſs von Krankheiten auf die Zusammensetzung des Weines. Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; ferner kann der Farbstoff der Rotweine sich in fester Form abscheiden, ohne daß alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigen, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen.

Ein Schwarzwerden, Braunwerden des Weines kann stattfinden, wenn derselbe längere Zeit mit rostendem Eisen (Faßreifen, Nägeln) in Berührung kommt. Die schwarze Trübung ist gerbsaures Eisen, welches sich allmählich absetzt oder durch Schönen beseitigt werden kann.

Das Bräunen oder Fuchsigwerden des Weines kann aber auch durch eine fehlerhafte, mangelhafte Hauptgärung und eine infolgedessen später bei Luftzutritt wieder

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 927.
[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1897, **4**, 329.

eintretende Nachgärung hervorgerufen werden. Diese Krankheit kann durch Lüften des Weines und wiederholtes Abziehen desselben auf frische Fässer unter gleichzeitigem Schönen gehoben werden.

Mancher Wein wird während und bald nach der Gärung fadenziehend, schleimig, zäh, wenn (meist unter dem Einfluß frühzeitiger Essigbildung bei langsamer, ungleichmäßiger Gärung) ein kleiner Teil des Zuckers in Mannit übergegangen und dann die Schleimgärung eingetreten ist. Ganz besonders ist dies der Fall bei mit Rohrzucker versetztem Wein, wenn derselbe aus Mangel an genügender Hefe nicht invertiert wird und so sehr leicht unregelmäßig vergärt.

Das Bitterwerden kommt ganz besonders bei Rotweinen vor und beruht auf einer Zersetzung des ursprüglich darin vorhandenen Gerbstoffes.

Kahmig-(Kuhnig-)werden des Weines. Wenn von der Oberfläche ruhig lagernder Weine mit weniger als 10 Gewichtsprozenten Weingeist nicht sehr sorgfältig die Luft abgehalten wird, so bildet sich darauf eine weiße Decke von einer üppig wuchernden Kahm-(Kuhnen-) Pilzvegetation (Mycoderma vini); durch den Kahmpilz, als energischen Sauerstoffüberträger, wird der Weingeist des Weines zu Kohlensäure verbrannt, aber auch Extraktbestandteile, unter anderen Säure, werden aus dem Weine aufgezehrt. Solche stark verkuhnte Weine besitzen nach Entfernung der Kuhnendecke faden Geruch und Geschmack, niederen Weingeistgehalt, wenig Säure. Bei fortschreitender Zerstörung des Weingeistes können sie in vollständige Fäulnis übergehen.

Siedelt sich bei schlecht vor Luft geschützten Weinen statt des Kahmpilzes der Essigpilz (Mycoderma aceti) an, so wird der Weingeist nicht zu Kohlensäure, sondern zu Essigsäure oxydiert. Der Essigpilz (Mycoderma aceti) kann noch bei 12 Gewichtsprozenten Weingeist im Wein wachsen.

Das Umschlagen oder Brechen des Weines findet man vorwiegend bei Rotweinen. Die Weine, auch wenn sie vollständig vergoren sind, trüben sich unter schwacher Kohlensäureentwickelung. Der Wein nimmt einen unangenehmen Geruch und Geschmack an und wird schließlich ganz ungenießbar. Rotweine werden braun. Die Krankheit wird durch mehrere Mikroorganismen verursacht. Es findet vorwiegend eine Zersetzung des Weinsteins statt.

Der sog. Böckser, ein Geruch und Geschmack des Weines nach faulen Eiern, entsteht durch Schwefelwasserstoffbildung im Wein. Schwefelwasserstoff kann im Wein auftreten durch Aufnahme von Schwefelverbindungen seitens der Rebenwurzeln aus dem Boden, oder durch längeres Verbleiben von Schwefel im gärenden Wein, der mit geschwefelten Traubentrestern (Mittel gegen Traubenkrankheit) oder durch Abtropfen schmelzenden Schwefels, vom Einbrennen herrührend, in den Wein gelangt, oder endlich durch faulige Zersetzung der am Boden des Fasses noch befindlichen Hefe des Weines.

Geruch und Geschmack des Weines können noch geändert werden durch andere Fäulniserzeugnisse der Hefe, durch faule Trauben oder schlechte, schimmelige Fässer, zu langes Lagern in nur teilweise gefüllten Fässern usw.

Der Farbstoff des Rotweins ist außerordentlich leicht ausfällbar. Mit jeder Weinsteinabscheidung im Wein durch Kälte oder sonstige Einflüsse verliert der Rotwein zugleich auch merkliche Mengen von Farbstoff.

Wenn gewisse Stoffe von teilweise fauligen Trauben im Rotwein sich unter dem Einfluß der Luft absetzen, so können sie unter Umständen den gesamten Farbstoff mit ausfällen und dem Wein ein mißfarbiges Aussehen verleihen.

Auch geringe Mengen von Fuchsin können sich mit solchen Stoffen niederschlagen; sie können aber auch von den Faßwandungen aus durch einen andern fuchsinfreien Rotwein, welcher später in das Faß kommt, teilweise wieder gelöst werden.

Nachgärung. Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gärung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, daß ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Stoffen, z. B. Honig u. a., stattgefunden habe, denn die erste Gärung kann durch verschiedene Umstände verhindert oder der Wein kann mit zuckerreichem Wein verschnitten sein.

III. Süſsweine.

Für die Untersuchung der Süßweine gelten die Vorschriften der amtlichen „Anweisung für die chemische Untersuchung des Weines" ebenso wie für gewöhnliche Weine, wobei besonders die für die mehr als 4 g Extrakt enthaltenden Weine aufgeführten Vorschriften zu beachten sind. Für die Bestimmung des Extraktes muß man das spezifische Gewicht der Extraktlösung, d. h. die von Alkohol befreite, wieder auf dasselbe Volumen aufgefüllte Lösung benutzen; das spezifische Gewicht wird mit dem Pyknometer (S. 449) bestimmt und hiernach der Extraktgehalt aus Tabelle XIX am Schluß entnommen.

Auch für die Beurteilung der Süßweine gelten die Vorschriften des Weingesetzes vom 24. Mai 1901. Indes läßt im Gegensatz zu den gewöhnlichen Weinen das Weingesetz hinsichtlich der Beurteilung für Süßweine folgendes zu:

1. Die Bestimmung, daß Rotweine im Liter nicht mehr Schwefelsäure enthalten dürfen, als in 2 g neutralem schwefelsaurem Kalium enthalten sind, findet auf Rotweine, welche als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, keine Anwendung.

2. Bei Süßweinen, welche nicht als deutsche in den Handel kommen, ist ein Zusatz von mehr als 1 Raumteil Alkohol auf 100 Raumteile Wein nicht verboten.

3. Bei Weinen, welche als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, gilt ein Zusatz von getrockneten Früchten (Rosinen) oder eingedickten Moststoffen zu Most oder Wein nicht als Verfälschung.

Im allgemeinen ruht die Beurteilung der Süßweine zur Zeit noch auf sehr schwachen Füßen.

E. List verlangte von einem konzentrierten (d. h. einem durch Konzentration des Mostes gewonnenen, etwa 20 g Zucker enthaltenden) Süßweine, daß er mindestens 4% zuckerfreien Extrakt und 0,04 g Phosphorsäure enthalte. Diese Anforderung wurde später als nur für Medizinalweine zutreffend bezeichnet. Auf dem internationalen Nahrungsmittelchemiker-Kongreß in Wien (1891) wurde auf Antrag von L. Rößler der Beschluß gefaßt, daß von gut bereiteten Tokayern ein Phosphorsäuregehalt von nahezu 0,06 g P_2O_5 in 100 ccm Wein zu fordern sei.

Zu diesen Grenzzahlen, die einen Ausdruck der Konzentration des verwendeten Mostes geben sollen, ist noch zu bemerken, daß der Bestimmung des zuckerfreien Extraktes seinerzeit andere Verfahren bezw. Tabellen zugrunde gelegt wurden, als sie heute durch die amtliche Anweisung vorgeschrieben sind, und daher jene Zahlen noch mehr an Bedeutung verlieren.

Eine große Bedeutung für die Beurteilung der Art der Herstellung der Süßweine kommt den Bestimmungen des Stickstoffs, des Glyzerins — so ungenau das Verfahren an sich auch bei Süßweinen sein mag — sowie unter Umständen auch der getrennten Bestimmung der Glukose und Fruktose (vergl. S. 234) zu.

Letztere Bestimmungen sind deshalb von großer Bedeutung, weil sie einen teilweisen Einblick in die Art der Bereitung der Süßweine gestatten; da nämlich bei der Gärung die Glukose rascher zersetzt wird als die Fruktose, so deutet ein wesentlich höherer Gehalt eines Süßweines an Fruktose als an Glukose (etwa im Verhältnis von 120—500 und mehr Fruktose : 100 Glukose) auf eine stattgehabte teilweise Vergärung des Mostes hin. Ebenso kann man den Gehalt des Süßweines an Glyzerin für diese Zwecke mit heranziehen.

Ein sehr niedriger Gehalt eines Süßweines an Stickstoffsubstanz bei einem hohen Zuckergehalt deutet auf einen Zusatz von Rohrzucker zum Most oder Wein hin.

IV. Obst- und Beerenweine (einschl. Süſs- und Schaumweine).

Die Untersuchung der Obst- und Beerenweine erfolgt ganz wie die der entsprechenden Traubenweine mit niedrigem bezw. hohem Extraktgehalt bezw. wie die des Traubenschaumweines.

Die Beurteilung derselben ist aber eine wesentlich andere. Nach dem Weingesetz vom 24. Mai 1901 werden die Obst- und Beerenweine zu den „weinähnlichen Getränken" gerechnet und finden darauf die wichtigen Bestimmungen in § 2 und 3 dieses Gesetzes keine Anwendung. Nur die aus Obst- und Beerenwein hergestellten Schaumweine müssen eine besondere Bezeichnung tragen und ist der Zusatz der in § 7 genannten Stoffe (vergl. S. 785) auch für Obst- und Beerenweine verboten; alle sonstigen ungehörigen Vorkommnisse müssen nach dem Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 beurteilt werden.

Bezüglich des Gehaltes an Essigsäure und schwefliger Säure gilt dasselbe, was bei Traubenwein S. 787 u. 788 gesagt ist.

Da der Wein nur bei einem gewissen Gehalt an Alkohol und Säure haltbar ist, so muß bei den Obst- und Beerenweinen, die für den Versand bestimmt sind, weil der Most vielfach zu arm an Zucker und Säure ist, ein Zusatz hieran gemacht werden. Will man den Alkohol als solchen zusetzen, so darf auch hier nur der reinste Weinsprit verwendet werden; besser ist aber schon der Zusatz von reinem Zucker zu Most, weil das bei der Gärung sich bildende Glyzerin ebenfalls die Haltbarkeit erhöht. Der Zusatz von Säuren, als welche man Weinsäure und Zitronensäure anwendet, läßt sich besonders bei Birnenweinen vielfach nicht umgehen, weil die Birnen mitunter nur 0,1—0,2 % Säure enthalten. Auch pflegt der Säure-Rückgang (Übergang der Äpfelsäure in Milchsäure) bei Äpfel- und Birnenweinen besonders stark zu sein. Die Herstellung von Tresterwein, also Zusatz von Wasser und Zucker zu den Obsttrestern und abermaliges Keltern, ist bei diesen Weinen erlaubt. Auch gegen das Einpressen reiner Kohlensäure bei durch Schönen oder Filtrieren schal gewordenen Obstweinen läßt sich nichts erinnern.

Die Unterscheidung der Obst- und Beerenweine von Traubenweinen durch die chemische Analyse ist sehr schwierig und kaum möglich; nur das völlige Fehlen von Weinsäure und Weinstein ist entscheidend für Obst- und Beerenweine. K. Kulisch[1]) sagt darüber:

„Der Alkoholgehalt der Obstweine ist meist so niedrig, wie ihn Traubenweine nur in ganz geringen Jahren zeigen. Im Verhältnis dazu ist ihr Säuregehalt nicht entsprechend hoch, dagegen der nach Abzug der Säure verbleibende Extraktrest, sowie der Aschengehalt höher als bei geringen Traubenweinen. Der Stickstoffgehalt der Äpfelweine ist sehr viel niedriger, als man ihn gewöhnlich bei Traubenweinen beobachtet. Die Asche der Äpfelweine ist an Phosphorsäure ziemlich arm. Diese Angaben haben natürlich nur dann Geltung, wenn reine, unverbesserte und unvermischte Obstweine vorliegen. Wenn diese mit etwas Traubenwein verschnitten sind, kann man aus einem niedrigen Gehalt an Weinstein und freier Weinsäure keinerlei Schlüsse mehr ziehen, da es Traubenweine gibt, die an beiden Substanzen einen sehr geringen Gehalt aufweisen. Nur das vollkommene Fehlen beider kann als beweisend gelten."

V. Alkoholfreie Getränke.

Wegen der Bewegung gegen den Mißbrauch alkoholischer Getränke werden zurzeit durch Pressen und Sterilisieren von Obst- und Beerenfrüchten auch sog. „alkoholfreie Weine und Getränke" als Ersatzmittel hergestellt; weil unter „Wein" ein durch Gärung hergestelltes, alkoholhaltiges Getränk verstanden wird, so können diese Erzeugnisse auf die Bezeichnung „Wein" keinen Anspruch machen; sie verdienen eher den Namen „Fruchtsäfte".

Die Untersuchung erfolgt dementsprechend auch ganz wie die der gewöhnlichen Fruchtsäfte, Fruchtsirupe S. 743 u. 747. Otto und Tolmacz[2]) bestimmen den Extraktgehalt mit der Öchsleschen Mostwage und dem Ballingschen Saccharometer, Gesamtsäure wie bei Wein, die geringen Mengen Alkohol durch Destillation (unter qualitativer Prüfung nach der Jodoformprobe S. 260), Invertzucker und Saccharose wie üblich, und die Zuckerarten nach der Clergetschen Formel S. 606 u. 641; für die Polarisation werden 50 ccm Flüssigkeit in der Kälte mit gereinigter Tierkohle versetzt, gut durchgemischt, filtriert — bei stark

[1]) Landw. Jahrbücher 1890, 19, 83.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 9, 267.

gefärbten Flüssigkeiten mehrmals durch Tierkohle filtriert — und die Kohle mit so viel destilliertem Wasser ausgewaschen, daß die Gesamtmenge des Filtrats das Doppelte der angewendeten Saftmenge beträgt. Die Inversion für die Polarisation wird nach der Zollvorschrift (S. 631) ausgeführt.

Für die Beurteilung der Reinheit können dieselben Anhaltspunkte dienen wie bei den Fruchtsäften S. 752.

Da alle Fruchtsäfte sehr leicht in Selbstgärung übergehen, wird man von alkoholfreien Getränken keine völlige Abwesenheit von Alkohol verlangen können, sondern einen Gehalt bis etwa 0,5 Volumprozent Alkohol zulassen müssen.

VI. Schaumweine.

Für Schaumwein kommt als besonderer Bestandteil die Kohlensäure in Betracht; soll dieselbe chemisch quantitativ bestimmt werden, so kann dieses wie bei Flaschenbier S. 735 geschehen. Man hat für den Zweck auch Druckmesser, d. h. Korkbohrer mit Manometer eingerichtet, welche den Kohlensäuregehalt aus dem abzulesenden Druck zu ermessen gestatten. Für die Bestimmung der übrigen Bestandteile des Schaumweines muß die Kohlensäure erst entfernt werden, was wie bei Bier S. 732 zu geschehen pflegt. Der entkohlensäuerte Wein wird ganz wie die Süßweine bezw. bei den sog. Trocken- — d. h. zuckerfreien oder zuckerarmen — Schaumweinen wie gewöhnlicher Trinkwein untersucht.

Zur Beurteilung der Schaumweine gibt K. Windisch[1]) folgende Anhaltspunkte:

Nach dem Weingesetze dürfen Tresterweine, Hefenweine, Rosinenweine, Weine aus eingedicktem Most, solche mit Zusatz von künstlichen Süßstoffen und überstreckte Weine nicht zur Herstellung von Schaumweinen verwendet werden. Der Zusatz von Bukettstoffen (Essenzen) und organischen Säuren ist vielfach üblich und als erlaubt anzusehen. Ein Zusatz von Äpfelwein zum Traubenschaumwein ist ohne Deklaration nicht gestattet. Die Beimischung der in § 7 des Weingesetzes genannten Stoffe (S. 785) ist auch bei den Schaumweinen verboten. Viele Schaumweine sind arm an Extrakt- und Mineralstoffen. Die zur Herstellung der besseren Schaumweine vielfach angewendeten Claretweine werden aus blauen Trauben unter Anwendung von einem ganz schwachen Kelterdruck gewonnen; sie enthalten daher hauptsächlich den Saft des Beerenfleisches, nicht aber den Saft, der in den Teilen um die Kerne (den Butzen) und in den Hülsen enthalten ist. Der Most aus dem Beerenfleische ist ärmer an Extrakt- und Mineralstoffen als der Butzen- und Hülsenmost und daher kommt es, daß naturreine Claretweine oft nicht den Grenzzahlen des Weingesetzes in bezug auf den Extrakt- und Mineralstoffgehalt genügen. Bei der zweiten Gärung auf der Flasche kommt wiederum ein kleiner Teil der Extrakt- und Mineralstoffe zur Abscheidung und durch den Likörzusatz findet nochmals eine Verdünnung dieser Stoffe statt. Hierauf ist bei der Beurteilung der Schaumweine Rücksicht zu nehmen.

Das Weingesetz bezw. die auf Grund desselben erlassene Bundesratsverordnung gibt genaue Vorschriften über die Bezeichnung der Schaumweine. Das Land, in dem der Schaumwein auf Flaschen gefüllt worden ist, muß auf der Flasche angegeben sein; ferner müssen Schaumweine, die aus Obst- oder Beerenweinen hergestellt sind, eine entsprechende Bezeichnung tragen. Dagegen ist eine Deklaration, ob der Schaumwein durch Flaschengärung oder durch künstliches Imprägnieren mit Kohlensäure hergestellt ist, nicht vorgeschrieben.

VII. Hilfsstoffe bei der Weinerzeugung.

Bei der Weinerzeugung, sowohl beim Anbau der Reben wie bei der Gärung, werden eine Reihe Hilfsstoffe benutzt, die zu untersuchen vielfach von Belang ist. Ich folge darin den Anleitungen von K. Windisch.[2])

[1]) K. Windisch, Anleitung zur Untersuchung von Most und Wein für Praktiker. Wiesbaden 1904, 299.

[2]) Ebenda 320 u. ff.

1. Hilfsstoffe für die Bekämpfung von Rebkrankheiten. a) Zur Bekämpfung der Blattfallkrankheit, die durch den Pilz Peronospora viticola verursacht wird, dient die aus Kupfersulfat und Kalk hergestellte Kupferkalkbrühe. Das hierzu empfohlene Kupfersulfat enthält nach Windisch häufig Ferro-, Zinksulfat und andere billigere Sulfate; die Untersuchung auf Reinheit ist bekannt und findet sich in jedem Lehrbuch der analytischen Chemie. Über die Untersuchung von gebranntem Kalk siehe S. 112. Es muß, weil unzersetztes Kupfersulfat für Rebenblätter schädlich wirkt, so viel Kalkmilch zu der Lösung von Kupfersulfat gesetzt werden, daß die Brühe nach sorgfältigem Mischen alkalisch reagiert.

b) Zur Bekämpfung des Traubenpilzes (Aescherig, Oidium Tuckeri) werden die Reben mit Schwefel bestreut. Als solchen verwendet man entweder Schwefelblüte oder feinstgepulverten Stangenschwefel. Letzterer ist wegen seiner größeren Reinheit vorzuziehen. Gepulverter Stangenschwefel bildet unter dem Mikroskop, mit verdünntem Alkohol angefeuchtet, unregelmässige Stücke mit scharfen Kanten; Schwefelblüte dagegen runde Körnchen. Ersterer löst sich ganz in Schwefelkohlenstoff, Schwefelblüte dagegen nicht.

Durch Schwefelkohlenstoff lassen sich auch die Verunreinigungen des Schwefels nachweisen und quantitativ bestimmen, indem man den ungelösten Teil auf einem gewogenen Filter sammelt und wägt. Aus der Farbe bezw. dem Aussehen des Rückstandes läßt sich schon erschließen, ob derselbe von ungelöstem Schwefel der Schwefelblüte oder von sonstigen Verunreinigungen herrührt. Sind letztere unverbrennlich, so kann man sie auch durch Verbrennen des Schwefels in einem Porzellantiegel — nicht in einem Platintiegel — bestimmen. Das Schwefelpulver soll höchstens 0,25 $^0/_0$ mineralische Verunreinigungen enthalten. Der wichtige Feinheitsgrad des Schwefelpulvers wird mit dem Sulfurimeter von Chancel (vergl. Windisch, l. c. S 337) ermittelt, welches darauf beruht, daß Schwefel (5 g) nach dem Schütteln mit Äther in einer kalibrierten Röhre von bestimmtem Inhalt einen um so größeren Raum einnimmt, je feiner gemahlen er ist.

Der Verband landw. Versuchs-Stationen i. D. R. hat für die Untersuchung und Beurteilung des Weinbergschwefels folgende Vereinbarungen[1]) beschlossen:

1. „Bei Bestimmung des Feinheitsgrades nach Chancel ist es notwendig, chemisch reinen, über Natrium destillierten Äther zu verwenden."
2. „Auch wenn chemisch reiner Äther verwendet wird, kann eine Übereinstimmung der Ergebnisse nur erreicht werden, wenn Apparate von gleichmäßigen Dimensionen benutzt werden (zweckmäßig sind folgende schon von Portele [Weinlaube **24**, 376] empfohlenen Dimensionen: Gehalt bis zur Marke 100 bei 17,5° [unterer Meniskus] 25 ccm, Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 175 mm, Länge des geraden Rohres vom Teilstrich 10—100 154 mm, innerer Durchmesser des Rohres 12,68 mm), wenn bei Ausführung der Bestimmungen nach dem Durchschütteln jede Erschütterung vermieden wird und wenn bei einer einheitlichen Temperatur, zweckmäßig bei 17,5° gearbeitet wird."
3. „Bei der Bestimmung des Feinheitsgrades ist ein Analysenspielraum von 5° Chancel zu gewähren."
4. „Die Minderwertsberechnung geschieht wie folgt: Die Differenz zwischen den Preisen von je 100 kg Schwefel von dem nächst höheren und dem nächst niedrigeren Feinheitsgrad ist zu dividieren durch die Differenz zwischen den Feinheitsgraden selbst und so der Preis von 1° Chancel für 100 kg Schwefel festzustellen. Ist bei der Untersuchung ein über 5° Chancel geringerer Feinheitsgrad gefunden worden, als garantiert ist, so wird der Minderwert für 100 kg Schwefel ermittelt, indem man die Zahl der fehlenden Grade mit dem, wie beschrieben, gefundenen Preis von 1° Chancel multipliziert."

2. Hilfsstoffe bei der Gärung. Als Hilfsstoffe bei der Gärung kommen in Betracht Rohr- und Invertzucker sowie technisch reiner Stärkezucker. Über die Unter-

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1905, **61**, 353.

suchung des Rohr- und Invertzuckers, wovon nur die reinste Sorte verwendet werden soll (vergl. S. 619). Ein mit Ultramarin gebläuter Rohrzucker ist nachteilig für die Weinbereitung. Um auf Ultramarin zu prüfen, bringt man eine kleine Menge Zucker mit wenig Wasser durch Erhitzen zum Schmelzen; das Ultramarin gibt sich dann als ungelöster blauer Farbstoff zu erkennen. Über die Untersuchung des Stärkezuckers vergl. S. 655.

VIII. Hilfsstoffe bei der Kellerbehandlung.

1. Schönungsmittel. Als solche kommen in Betracht:

a) Hausenblase (Schwimmblase von Acipenser Huso und anderen Hausenarten). Zur Verfälschung dienen auch die Schwimmblasen anderer Fische, sowie eigens zubereitete Schaf- und Ziegendärme. K. Windisch empfiehlt keine gemahlene Hausenblase, sondern die beste (russische) Hausenblase von weißer, durchscheinender Beschaffenheit sowie ohne Geruch und Geschmack zu verwenden; sie enthält etwa 15 % Stickstoff und 0,5 % Asche.

b) Gelatine. Sie findet in zwei Formen, der Gelatine Lainé und der Gelatine für Kochzwecke, Verwendung. Erstere, ein französisches Erzeugnis, löst sich infolge längeren Kochens bei der Zubereitung leichter in Wasser, gelatiniert nicht mehr, wirkt aber auch nur schwach schönend. Von der Kochgelatine sollen nur dünne, farblose, durchsichtige Blätter, deren Lösung weder leimartig noch seifenartig oder schwach faulig schmeckt, verwendet werden.

c) Eiweifs. K. Windisch empfiehlt stets die Anwendung von natürlichem Eiereiweiß, nicht das getrocknete Eiweiß; letzteres, ein gelblich weißes Pulver, soll nicht faulig riechen und schmecken.

d) Kasein. Das getrocknete Milchkasein soll ein lockeres, weißes Pulver ohne Geruch und Geschmack bilden und sich in kaltem oder lauwarmem Wasser beim Verrühren zu einer milchig trüben Flüssigkeit lösen.

e) Spanische Erde (Tierra di vino). Dieselbe ist als Verwitterungserzeugnis vom Feldspat ein äußerst feinpulveriger Ton, der leicht riechende Stoffe aufnimmt. Um auf den Geruch zu prüfen, übergießt man sie mit Wasser; stark riechende spanische Erde soll nicht verwendet werden. Manche spanische Erden des Handels enthalten auch erhebliche Mengen von kohlensaurem Kalk, welcher einen Rückgang der Säure im Wein bewirken kann. Die Bestimmung des kohlensauren Kalkes erfolgt nach S. 15 bezw. S. 102, der Ton wird nach S. 107 untersucht.

f) Tannin. Falls die Anwendung von Gerbstoff zum Schönen des Weines erforderlich ist, soll man nur reinsten Galläpfelgerbstoff anwenden, der einen reinen zusammenziehenden Gerbstoffgeschmack besitzen und sich in Wasser zu einer klaren, nur wenig gefärbten Flüssigkeit lösen soll.

Außer diesen altbewährten Schönungsmitteln werden vielfach noch neue besondere Mittel für diesen Zweck im Handel angepriesen, die aber durchweg eine verwerfliche Zusammensetzung besitzen. So bestand nach K. Windisch Heins Schnellklärmittel aus zwei Flüssigkeiten, von denen die eine Zinksulfat, die andere Ferrocyankalium enthielt. Münters Schnellklärmittel bestand ebenfalls aus zwei Flüssigkeiten; die eine enthielt Ferrocyankalium und Kaliumkarbonat, die andere Zinksulfat, Borsäure, Salizylsäure, Hausenblase und Gelatine. Durch beide Klärmittel gelangt Zink in den Wein; letzteres verbietet sich auch wegen des Gehaltes an Borsäure und Salizylsäure.

Limpidol war eine Lösung von Eiweiß in Kali unter Zusatz von Borax, der verboten ist; Albumine liquide war eine durch schweflige Säure haltbar gemachte, mit einem gelben Farbstoff versetzte Hausenblasenschöne, Clarifiant Lamolle dasselbe, aber ohne gelben Farbstoff.

2. Sonstige Hilfsstoffe bei der Kellerbehandlung.

a) Schwefel zum Einbrennen der Fässer. Hierzu soll nur reiner, kein mit Gewürzen vermischter Schwefel verwendet werden. Die aus reinem Schwefel hergestellten Schwefelschnitte sind rein gelb. Mitunter kann der Schwefel auch Arsen enthalten. Man prüft hierauf nach S. 178. K. Windisch schlägt folgendes einfache Verfahren vor:

„Man bröckelt den Schwefel von der Schnitte ab, bringt 1 g davon in ein Probierröhrchen, gibt 15 Tropfen Ammoniak (Salmiakgeist) und 2 ccm destilliertes Wasser hinzu,

schüttelt das Ganze tüchtig durch und läßt es 1/2 Stunde stehen. Alsdann filtriert man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter in ein Probierröhrchen, fügt zu dem Filtrate 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen einer Oxalsäurelösung, stellt einen blanken Streifen Messingblech in die Flüssigkeit und erhitzt auf 60—100°, indem man das Probierröhrchen in ein kochendes Wasserbad taucht. Bei Gegenwart von Arsen in dem Schwefel entsteht auf dem Messingblech sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Überzug von metallischem Arsen. Arsenhaltige Schwefelschnitte dürfen nicht verwendet werden.

b) **Kohlensaurer Kalk.** Zum Entsäuern der Weine soll nur reiner, gefällter kohlensaurer Kalk verwendet werden. Über die Untersuchung vergl. S. 101.

c) **Holzkohle.** Dieselbe wird angewendet, um dem Weine fremdartige Geruchstoffe zu entziehen; hierzu eignet sich am besten Kohle von Lindenholz oder von anderen Laubhölzern, nicht aber solche von Nadelhölzern; sie muß gut gebrannt sein und darf keine teerigen Stoffe mehr enthalten. Auch wirkt frisch geglühte Holzkohle besser als längere Zeit gelagerte Holzkohle.

d) **Tierkohle.** Sie dient zur Entfernung von Farbstoffen aus dem Wein, z. B. von Rotweinfarbstoff aus Claretweinen. Die Tier- oder Knochenkohle muß fein gepulvert, durch Auskochen mit starker Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser gereinigt und feucht aufbewahrt werden. Über die Untersuchung vergl. S. 617.

e) **Kohlensäure.** Zur Auffrischung matt gewordener Weine oder auch zur Herstellung von Schaumweinen wird jetzt allgemein flüssige Kohlensäure in schmiedeeisernen Flaschen (Bomben) verwendet. Selbstverständlich muß auch hier die reinste Kohlensäure verwendet werden. Um sie zu prüfen, leitet man sie nach K. Windisch erst in eine kleine Menge Wein und stellt fest, ob dieser einen fremdartigen Geruch und Geschmack annimmt. Über die sonstige Untersuchung der Kohlensäure vergl. L. Grünhut, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 555.

f) **Alkohol.** Zum Spülen der Fässer und Flaschen mit Alkohol, wodurch nicht über 1 Volumprozent Alkohol in den Wein gelangen darf, soll nur reinster, fuselfreier Alkohol, sog. Fein-(Wein-)sprit von etwa 96 Volumprozent verwendet werden. Über die Untersuchung auf Reinheit vergl. S. 671 u. ff.

IX. Abfälle von der Weinbereitung.

Zu den Abfällen der Weinbereitung gehören:

1. Das Weingeläger (Weinhefe und Rohweinstein). Die abgesetzte Weinhefe wird vielfach mit Zuckerwasser übergossen und nochmals der Gärung unterworfen. Man erzielt auf diese Weise den Hefenwein als Haustrunk oder durch Destillation den Hefenbranntwein. Die rückständige Hefe wird vereinzelt zur Düngung verwendet; richtiger aber ist ihre Verarbeitung auf saueres weinsaures Kalium bezw. Weinsäure gleichzeitig mit dem sich ausscheidenden Rohweinstein in den Fässern während der Gärung. Zur Wertbestimmung der Rohweinsteine und Weinhefen wendet man das zuerst von Goldenberg, Geromont & Co. angegebene, später von F. Gantter und R. Fresenius verbesserte Verfahren[1]) an:

„6 g fein gemahlener und gepulverter Rohweinstein oder Weinhefe werden mit 9 ccm verdünnter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 mindestens 2 Stunden bei Zimmertemperatur digeriert. Die Masse wird dann quantitativ mit destilliertem Wasser in ein 100 ccm fassendes Meßkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm und tüchtigem Umschütteln filtriert man durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Gefäß und mißt sofort vom Filtrate 50 ccm in ein Becherglas ab. Hierbei ist darauf zu achten, daß die 50 ccm genau der Hälfte der 100 ccm des Meßkölbchens entsprechen.

Die abgemessenen 50 ccm werden in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase vorsichtig mit 18 ccm Pottaschelösung (10 ccm = 2 g K_2CO_3) gekocht, und zwar vom Kochen an 10 Minuten lang, bis sich der kohlensaure Kalk pulverig abgeschieden hat. Nachdem das Uhrglas mit Wasser abgespült ist, wird der Inhalt des Becherglases durch

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, **29**, 577 und 579, ferner 1898, **37**, 312.

ein Saugfilter abfiltriert, das Becherglas mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgespült, der kohlensaure Kalk auf dem Filter ebenfalls mit siedendem Wasser ausgewaschen und die alkalische Flüssigkeit aus der Kochflasche schließlich in eine Porzellanschale gebracht. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale wird auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 ccm eingedampft, nach dem Erkalten sofort mit 3 ccm Eisessig versetzt und 5 Minuten lang gerührt. Danach kann man die Untersuchung sogleich fortsetzen, aber auch ruhig einige Zeit und nötigenfalls bis zum nächsten Tage stehen lassen.

Nun gibt man 100 ccm Alkohol von 94—96 % zu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der entstandene Weinsteinniederschlag, welcher anfangs käsig-flockig ausfällt, fein körnig-kristallinisch geworden ist.

Der Weinsteinniederschlag wird dann sofort in folgender Weise auf ein konisches Saugfilter gebracht: Man läßt den Niederschlag erst in der Schale ordentlich absitzen, gießt den darüber stehenden Alkohol durch das Filter und spült zuletzt den Niederschlag selbst auf das Filter. Nun wird zuerst die Schale mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgespült und dann der Niederschlag auf dem Filter selbst gleichfalls bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Schließlich wird der Niederschlag samt Filter in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale haftende Weinstein mit siedendem Wasser dazugespült, so daß man etwa 100—120 ccm Flüssigkeit hat; diese werden mit $^1/_2$ Normal-Kalilauge titriert.

Die Berechnung ist bei Weinhefen unter Berücksichtigung der früher bekannt gegebenen Korrektur vorzunehmen.[1])

Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 g der Substanz angewendet, diese ebenfalls mit 9 ccm Salzsäure digeriert; die Masse wird dann aber auf 100,5 ccm verdünnt und von dem Filtrate werden 50 ccm zur Untersuchung weiter verwendet. Bei Weinstein und weinsaurem Kalk fällt die Korrektur in der Berechnung weg.

Die $^1/_2$ Normal-Kalilauge ist auf chemisch reinen Weinstein einzustellen, und zwar unter Benutzung desselben Lackmuspapiers, welches zu der Titration dient."

B. Philips & Co. haben dieses Verfahren dahin abgeändert, dass sie 10 g Weinstein oder Hefe mit 150 ccm Wasser aufkochen und mit Normalnatronlauge genau neutralisieren; hierdurch geht alles Kaliumbitartrat in Lösung, während Calciumtartrat unangegriffen bleibt. Mit der Lösung wird wie vorstehend verfahren, d. h. man bringt die Lösung samt Niederschlag auf 200 ccm — bei Hefe auf 203 ccm — und scheidet den Weinstein ab. Da aber die Lösung kein kohlensaures Kalium enthält, so setzt man nicht 5 ccm, sondern nur 3 ccm Eisessig zu. Auf diese Weise findet man den wirklichen Gehalt an Kaliumbitartrat, während die Differenz zwischen diesem Wert und dem nach vorstehendem Verfahren gefundenen Ergebnis — Bestimmung der gesamten Weinsäure — den Gehalt an Calciumtartrat in Äquivalenten Bitartrat liefert.

2. Wein- und Obsttrester. Die Trester von den weißen, süß gepreßten Trauben (bezw. Obst) lassen sich, weil sie keine nennenswerten Mengen Alkohol und Weinstein enthalten, entweder direkt frisch oder nach dem Einsäuern (mit Salzzusatz) zur Fütterung verwenden. Die Trester von den auf den Trestern vergorenen Rotweinen lassen sich aber wegen des verhältnismäßig hohen Gehaltes an Weinstein und Alkohol nicht direkt verfüttern, weil sie Wehen (bei trächtigen Kühen) und Durchfall hervorrufen. Diese Trester werden daher vorher nach Verdünnen mit Wasser abgebrannt, um den Tresterbranntwein zu gewinnen, und wenn dann die in der Blase befindliche Flüssigkeit, die den größten Teil des Weinsteins gelöst enthält, abgegossen wird, so ist auch dieser Tresterrückstand zur Fütterung geeignet.

Die Untersuchung von Wein- und Obsttrestern auf Futterwert erfolgt nach S. 258.

[1]) Bei gefundenem Weinsäuregehalt von 20 % sind 0,7 % in Abzug zu bringen und bei $(20 + n)$ % zu rechnen $(20 + n)\,\% - (0{,}7 + n \times 0{,}02)\,\%$ Weinsäure.

Wasser.

A. Untersuchung von Trink- und häuslichem Gebrauchswasser.

I. Örtliche Voruntersuchung und Probenahme.

Die richtige Probenahme eines Wassers ist für das Ergebnis der Untersuchung nicht minder wichtig, wie die chemische und bakteriologische Untersuchung selbst. Gerade dadurch, daß man das Wasser entweder nicht in der richtigen Weise entnimmt oder in ungenügend gereinigte Gefäße füllt und letztere mit unreinen, bereits gebrauchten Korken usw. verschließt, werden vielfach die gröbsten Versehen begangen und damit die weitere Untersuchung eines Wassers mehr oder weniger wertlos.

Aus dem Grunde soll als erster Grundsatz einer richtigen Wasseruntersuchung gelten, daß die Proben tunlichst von dem Sachverständigen selbst entnommen werden.

Der Probenahme soll aber

1. eine Untersuchung der örtlichen Verhältnisse

vorhergehen.

Hierbei ist zu beachten, ob das Wasser

a) ein sog. Oberflächenwasser ist, d. h. einem Teiche, See, Aufstaubehälter (Zisterne), Flusse, einem nicht eingedeckten Brunnen (Ziehbrunnen) oder einer nicht eingedeckten Quelle oder einer Talsperre entstammt.

Solche Wässer sind meistens nicht ganz klar, im Sommer mehr oder weniger warm und aus dem Grunde weder angenehm noch appetitlich als Trinkwasser. Auch können sie aus der Luft oder durch Abgänge aus menschlichen Wohnungen leicht Krankheitskeime aller Art aufnehmen. Mitunter findet man in solchen offenen Wasserbehältern oder unbedeckten Brunnen sogar tierische Kadaver aller Art.

Derartige Verunreinigungen können in erhöhtem Maße bei Talsperrenwasser, welches durch Oberflächenwasser aus weiter Umgebung erhalten wird, auftreten. Es muß daher bei Beurteilung gerade dieses Wassers die Beschaffenheit des Geländes im ganzen Regensammelgebiet berücksichtigt werden. Als vorteilhaft wird angesehen, wenn das die Becken speisende Oberflächenwasser in größerer Entfernung vom Einlauf in das Sammelbecken Wiesenflächen, die vor Verunreinigungen geschützt werden, durchrieselt und die Umgebungen dieser Wiesen an höher gelegenen Talhängen bewaldet sind. Auch auf die Beschaffenheit des Bodens der Sammelbecken ist zu achten; er darf nicht moorig oder sumpfig, sondern muß tunlichst frei von organischen Stoffen sein. Die Stauhöhe über der Talsohle soll tunlichst nicht unter 10—12 m sinken.

b) ein Grundwasser ist, d. h. ein auf einer undurchlassenden Bodenschicht (Ton oder festem Gestein) sich ansammelndes, alle Bodenräume ausfüllendes, versickertes Regen- oder Oberflächenwasser, welches bei sackartiger Ausdehnung der undurchlassenden Schicht entweder ruht, d. h. stillsteht oder bei mehr oder weniger horizontaler oder geneigter Lage der undurchlassenden Schicht sich langsam im Boden fortbewegt. Dieses Wasser pflegt entweder durch gedeckte Kesselbrunnen (Schachtbrunnen) oder Röhrenbrunnen (Abessinierbrunnen) gehoben zu werden. Die sog. Ziehbrunnen gehören auch zu den Schachtbrunnen;

sie sind nur weniger tief und sehr häufig Verunreinigungen von außen ausgesetzt, daher, wie oben angegeben, zu den Oberflächenwässern zu rechnen. Bei artesischen Brunnen ist diese Möglichkeit ausgeschlossen.

Bei Grundwasser in genügender Tiefe und einem reinen Boden ist eine Verunreinigung nicht zu befürchten, wenn die Brunnen den weiter unten gestellten hygienischen Anforderungen entsprechen, d. h. wenn sie so eingerichtet sind, daß weder von oben noch von den Seiten offene, unfiltrierte Tagewässer irgendwelcher Art zufließen können.

Aus dem Grunde sind zu beachten:

α) die Tiefe des Brunnens, d. h. die Tiefe der Wasserschicht unter der Erdoberfläche, aus welcher das Wasser geschöpft wird, ferner der gewöhnliche Stand des Grundwassers, seine Schwankungen und seine Stromrichtung;

β) die Beschaffenheit des Bodens, und zwar sowohl der unteren Bodenschichten, in welchen der Wasserspiegel des Brunnens sich befindet, als auch der Bodenschichten oberhalb des Wasserspiegels, durch welche unter Umständen das Regen- und Tagewasser zum Brunnen filtriert; ob das Gelände aus Acker, Wiesen oder Wald besteht;

γ) die Art der Wandung des Brunnens, also ob Röhrenbrunnen oder Kesselbrunnen vorliegen, und bei letzteren, ob die Wandung aus Bruch- oder Backsteinen, mit Kalk- oder Zementmörtel gemauert ist, ob der Wasserbehälter aus Steinmauerung besteht oder mit Holz, und mit welchem Holz gefaßt ist;

δ) die Lage und Bedeckung des Brunnens, ob die Bedeckung bezw. die Wölbung des Brunnens sicher wasserdicht ist, so daß von oben kein Wasser eindringen kann; ob dieselbe höher, wie notwendig, oder tiefer liegt als die umliegende Bodenoberfläche, ob der Brunnen an einem Abhange oder in einer Vertiefung liegt;

ε) die Umgebung des Brunnens, ob und in welcher Entfernung vom Brunnen sich Aborte, Jauchebehälter, Düngergruben oder Stallungen; ob und in welcher Entfernung sich Rinnsale, Abzugsgräben oder Bäche, die Schmutzwasser aus einem Hause oder aus bewohnten Ortschaften oder von Fabriken bezw. industriellen Anlagen und von welchen mit sich führen, befinden.

Hierbei kann aber nicht genug betont werden, daß man bezüglich der Beurteilung über die etwaigen Beziehungen einer Brunnenverunreinigung zu den unreinen Abläufen sehr vorsichtig sein muß. Wenn sich z. B. ein Brunnen durch Abort- oder Jauchestoffe verunreinigt zeigt, so darf man nicht ohne weiteres die nächstgelegene Abort- oder Jauchegrube hierfür verantwortlich machen, es sei denn, daß sich der Zufluß des Inhaltes derselben in den Brunnen direkt verfolgen oder sehen läßt. Wenn das nicht der Fall ist, so ist zu berücksichtigen, daß auch entfernt liegende Abort- oder Jauchegruben an der Verunreinigung beteiligt sein oder diese allein verursachen können, nämlich dann, wenn auf oder in die wasserführende Schicht für den betreffenden Brunnen auch der Inhalt dieser Abort- oder Jauchegruben gelangt oder die nächstgelegenen Gruben dieser Art völlig wasserdicht sind und nichts in den Boden gelangen lassen. Über den zu liefernden Nachweis vergl. weiter unten.

c) Quellwasser; dasselbe unterscheidet sich nur dadurch vom Grundwasser, daß es sich im Boden auf undurchlassenden Schichten fortgesetzt mehr oder weniger rasch fortbewegt und an einer niedriger gelegenen Stelle offen zutage tritt. Für die Zusammensetzung und Beschaffenheit eines Quellwassers kommen daher dieselben Umstände in Betracht wie für das Grundwasser; die Zusammensetzung wie Beschaffenheit des Quellwassers sind ganz von den Boden- bezw. Gebirgsschichten abhängig, welche es durchfließt. Vielfach wird das Quellwasser für besonders rein gehalten. Dieses trifft aber nur bedingungsweise zu. Wenn die Bodenschichten, die es durchrieselt, genügend dicht, tief und frei von Verunreinigungen sind, so kann ein Quellwasser sehr rein und stets gleichmäßig kühl sein, wenn es gleichzeitig in den Boden- bezw. Gebirgsschichten einen genügend langen Weg zurückgelegt hat. Wenn das Regenwasser aber in offenen Spalten und Rissen versickert, so kann es auch recht häufig verunreinigt sein, und zwar um so mehr, je mehr die oberen Bodenschichten Verunreinigungen ausgesetzt sind. Solche Quellwässer zeigen dann häufig, besonders nach starken Regengüssen, sogar eine trübe Beschaffenheit sowie eine schwankende

Temperatur und bedürfen behufs Verwendung als Trinkwasser gerade so gut einer vorherigen Reinigung wie Oberflächenwasser.

Im allgemeinen gibt man für Wasserversorgungen einem gut filtrierten Grundwasser den Vorzug.

d) Filtriertes Wasser; trübes oder zeitweise verunreinigtes Teich-, See- oder Flußwasser wird allgemein der Filtration durch Sandschichten, Sandsteine usw. unterworfen; eisenhaltige Grundwässer werden erst gelüftet und dann filtriert. Hierbei ist sowohl die Filtermasse, wie die Art der Filtration zu ermitteln, und ferner, ob die zur Filtration gelangenden Wässer fortgesetzt oder nur zeitweise verunreinigende Zuflüsse aus bewohnten Ortschaften oder von Fabriken bezw. industriellen Anlagen erhalten und von welchen.

Für größere Wasserversorgungsanlagen ist eine gemeinsame Reinigung durch Sandfilter am zweckmäßigsten. Die sog. Hausfilter sind nur ein Notbehelf; da bei allen früher oder später ein Durchwachsen von Keimen eintritt, so bedürfen sie einer sehr häufigen Reinigung. Bei Leitungswasser ist auch die Art der Masse der Leitungsröhren zu berücksichtigen, ob dieselben aus Eisen, Kupfer, Blei oder Zinn mit Bleimantel bestehen.

2. Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Nachdem man die unter b erwähnten inneren und äußeren Verhältnisse des Brunnens festgestellt hat, bestimmt man:

a) Die Tiefe des Brunnens bezw. des Grundwassers, sofern diese nicht schon bekannt ist; zu dem Zweck muß der Brunnen entweder aufgedeckt oder ein neues Bohrloch angelegt werden.

Die Tiefe kann dann zweckmäßig, wenn das Wasser nicht sehr flach steht und mit einer Meßstange erreicht werden kann, mit dem nebenstehenden v. Pettenkoferschen Schalenapparat (Fig. 299) gemessen werden. Derselbe besteht aus mehreren kleinen Schälchen, die in einer Entfernung von 0,5 cm an einem Stabe angebracht sind; letzterer hängt an einem Meßbande; das oberste Schälchen bildet den Nullpunkt des Meßbandes. Bei der Messung wird der Apparat in den Brunnen gelassen, bis er ins Wasser eintaucht, dann das Meßband an der Bodenoberfläche — bezw. einem festen Punkt für längere Zeit fortgesetzte Messungen — abgelesen. Darauf wird der Meßapparat herausgezogen und nachgesehen, wieviel Schälchen nicht in das Wasser eingetaucht haben; diese Zahl muß mit 0,5 multipliziert und das Produkt zu der abgelesenen Bandstrecke hinzugezählt werden, um die genaue Tiefe des Wasserspiegels unter der Bodenoberfläche bezw. dem festen Punkt zu erhalten.

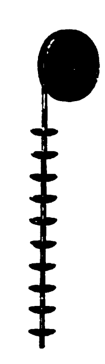


Fig. 299. Schalenapparat zur Messung des Grundwasserstandes nach v. Pettenkofer.

b) Die Beschaffenheit des Bodens. Die Beschaffenheit der Bodenschichten bis zur Wasserschicht des Brunnens, sowie der Bodenschicht, in welcher das Brunnenwasser sich sammelt, ist schwieriger zu ermitteln als die Tiefe des Brunnens, weil ein einfaches Aufdecken des Brunnens keinen Aufschluß gibt. Für geringere Tiefen bis zu 3 m kann man sich des S. 5 abgebildeten Tellerbohrers bedienen, für größere Tiefen sind kräftigere Bohrvorrichtungen erforderlich; in anderen Fällen können neue Brunnenanlagen oder sonstige Bohrungen in der Nähe des fraglichen Brunnens Aufschluß geben. Die Bohrungen selbst werden in unmittelbarer Nähe des Brunnens tunlichst an zwei Seiten vorgenommen.

An diese Ermittelungen schließen sich dann die über die Art der Brunnenwandung, Bedeckung usw. nach 1 b.

c) Prüfung des Wassers auf Geschmack, Geruch und Aussehen, ob hell und klar usw.

Der Geruch des Wassers tritt durchweg am deutlichsten beim schwachen Erwärmen desselben auf, der Geschmack dagegen wird zweckmäßig bei etwa 15° ermittelt.

Zur Beurteilung des Aussehens, ob hell und klar, getrübt oder gefärbt, bedient man sich am besten etwa 70 cm langer und 20 mm weiter Zylinder von farblosem Glase, in welchen sich auch die Schwebestoffe niederschlagen und leicht beurteilt werden können. Die mit Wasser gefüllten Zylinder stellt man auf weißes Papier und beurteilt das

Aussehen, indem man sowohl von oben in die Zylinder, als auch seitwärts durch dieselben sieht.

d) Ermittelung der Temperatur und der Reaktion des Wassers.

Wenn das Wasser einigermaßen zugänglich ist, so senkt man ein in Zehntelgrade eingeteiltes Thermometer in das Wasser, läßt es geraume Zeit darin und beobachtet den Stand desselben direkt so oft und so lange, bis keine Änderung mehr eingetreten ist.

Bei tieferem Quell- und Grundwasser senkt man eine große Flasche mit dem darin befindlichen Thermometer in das Wasser, läßt sie, nachdem sie sich gefüllt hat, noch 20—30 Minuten darin verweilen und liest die Temperatur unmittelbar nach dem Emporziehen ab.

Bei einem nicht zugänglichen Brunnen oder wenn das Wasser aus einer Leitung ausströmt, verfährt man in der Weise, daß man das Wasser mittels eines großen Trichters oder weiten Rohres bis auf den Boden eines großen Gefäßes (Eimer oder Kübel) leitet, in dieses das Thermometer taucht und das Wasser so lange durch- und überfließen läßt, bis die Temperatur gleichbleibend geworden ist.

Mit dieser Ermittelung kann gleichzeitig die der Reaktion des Wassers verbunden werden, wozu man sich des empfindlichen roten sowohl wie blauen Lackmuspapiers, welches man in einem dicht schließenden Gefäß aufbewahrt hat, bedient. Um die geringen Veränderungen besser unterscheiden zu können, befeuchtet man Streifen desselben Lackmus- oder Kurkumapapiers mit destilliertem kohlensäurefreiem Wasser und vergleicht die Färbungen. Stark kohlensäurehaltiges Wasser zeigt häufig eine schwach saure Reaktion, während längere Zeit gestandenes oder gekochtes Wasser alkalisch reagiert.

e) Probenahme des Wassers. Das erste Erfordernis für die Probenahme des Wassers ist die vollständige Reinheit der Gefäße, sowohl derjenigen, welche zum Schöpfen, als auch derjenigen, welche zum Versenden bezw. Aufbewahren dienen. Für letzteren Zweck empfehlen sich Flaschen von weißem Glase mit Glasstöpselverschluß.

α) Für Zwecke der chemischen Untersuchung werden die Flaschen vorher mit Salzsäure, darauf mit heißem Wasser gereinigt, zuletzt mit kaltem, destilliertem und weiter mit dem zu entnehmenden Wasser nachgespült. Statt der Glasstöpsel kann man sich auch der Korkpfropfen bedienen, jedoch dürfen diese noch nicht gebraucht, sondern müssen neu sein und dazu wiederholt mit dem zu entnehmenden Wasser gewaschen werden.

Bei einem offenen, zugänglichen Wasser hält man die Flasche einfach einige Zentimeter unter der Oberfläche, und zwar so, daß weder die etwaige staubige oberste Schicht des Wassers in die Flasche treten kann, noch Schlamm aus den untersten Schichten aufgerührt wird. Wenn man das Wasser nicht mit dem Arm erreichen kann, befestigt man je nach der Entfernung die Flasche an einer Stange unter Beschwerung mit einem Gewicht und senkt sie auf diese Weise vorsichtig unter das Wasser.

Bei Flüssen sind die Proben nicht nur an verschiedenen Stellen der Oberfläche (an beiden Seiten und in der Mitte), sondern auch tunlichst aus verschiedener Tiefe zu entnehmen, weil sich beispielsweise spezifisch schwere Zuflußwässer, z. B. salzreiche Abwässer, nur schwierig und erst allmählich gleichmäßig mit dem Flußwasser vermischen. Auch soll die Probenahme längere Zeit hindurch durch Schöpfung von Einzelproben fortgesetzt werden, wenn es sich um ein in seiner Zusammensetzung schwankendes Flußwasser handelt. Hierbei müssen dann auch Proben von den verunreinigenden Zuflüssen selbst, sowie aus dem Fluß oberhalb dieser Zuflüsse entnommen werden. Die zweckmäßigste Art der Probenahme richtet sich indes ganz nach der Lage des Einzelfalles.

Handelt es sich um ein Brunnenwasser, so wird die Pumpe erst einige Minuten in Betrieb gesetzt und so lange gepumpt, bis sicher alles Wasser aus den Leitungsröhren entfernt ist; dann wird die Flasche untergehalten, erst wie oben einige Male mit dem Wasser nachgespült und dann gefüllt.

Bei einem Leitungswasser öffnet man den Hahn, läßt erst einige Minuten das in der Rohrleitung stehende Wasser ausfließen und verfährt dann wie vorhin. Als ausreichend darf die Zeit des Ausfließens angesehen werden, wenn ein vorgehaltenes Thermometer seinen Stand nicht mehr ändert.

Soll das Wasser aus größeren Tiefen entnommen werden, so kann man sich eines ähnlichen Schöpfgefäßes bedienen, wie es unter „Untersuchung von Schmutzwasser" abgebildet ist.

Zweckmäßiger sind noch Schöpfvorrichtungen der nachstehenden Art.

Eine Glasflasche mit künstlich durch eine Messingplatte beschwertem Glasstöpsel befindet sich in einem Messinggestell, das auf dem Boden entweder mit einer Bleiplatte oder durch ein unten in der Mitte herunterhängendes Gewicht so beschwert ist, daß die Flasche von selbst untersinkt. Nachdem man die Flasche bei geschlossenem Glasstöpsel auf die gewünschte Tiefe in das Wasser gesenkt hat, öffnet man die Flasche durch Ziehen an de mittleren Schnur, läßt die Schnur, wenn die Flasche gefüllt ist, wieder sinken und zieht die geschlossene Flasche heraus.



Fig. 800. Schöpfgefäß für Wasser aus größeren Tiefen.

Ähnliche Schöpfvorrichtungen für Wasser aus größeren Tiefen haben R. Fresenius,[1]) v. Esmarch,[2]) W. Ohlmüller,[3]) A. Bujard[4]) u. a. angegeben; B. Fischer[2]) benutzt Metallzylinder, in deren Boden und Deckel sich gut schließende Ventile befinden, die sich beim Herabsinken in Wasser von selbst öffnen, beim Heraufziehen dagegen von selbst schließen.

Der Inhalt der Gefäße wird nach der ersten Füllung ausgegossen und erst der Inhalt der 2. Füllung für die Untersuchung verwendet.

Für die Zwecke der vollständigen chemischen Untersuchung eines Wassers sind 10 l, für die einer beschränkten mindestens 2—3 l erforderlich.

β) Die Probenahme für die mikroskopische und biologische Wasseruntersuchung. Bakteriologische Trinkwasseruntersuchungen werden in der Praxis meist an Kesselbrunnen, Sammelbrunnen und Zapfhähnen der Wasserleitungen, seltener aber an Rohrbrunnen, Bohrlöchern und offenen Gewässern auszuführen sein. Soll an Bohrlöchern mit völliger Sicherheit die Keimfreiheit des erbohrten Wassers festgestellt werden, so ist große Vorsicht nötig. Das gewöhnlich empfohlene längere Auspumpen genügt nicht, um die im Rohr enthaltenen, von der Erdoberfläche stammenden Keime zu beseitigen. Es muß zunächst das Rohr desinfiziert werden, was am besten mittels gespannten Wasserdampfes geschieht; um eine Probe mittels besonderer Apparate in der Tiefe zu entnehmen, sind die Apparate vorher ebenfalls zu sterilisieren. Diese Apparate beruhen alle auf dem Grundsatz, daß eine sterilisierte Flasche in der gewünschten Tiefe geöffnet und nach Füllung geschlossen wird, oder daß an einem sterilen, luftleeren, in eine feine Spitze ausgezogenen Glase diese in der Tiefe durch ein Gewicht oder durch Zug abgebrochen wird. Beschreibungen solcher Apparate befinden sich u. a. Centralbl. f. Bakteriologie I, Or., 1902, **32**, 469, 845; 1901, **29**, 994; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 561; ferner Sclavo in Th. Weyls Handbuch der Hygiene 1896, I, 570 sowie G. Walter und A. Gärtner, Handbuch d. Untersuchung usw. d. Wassers 1895, 669. Hat man solche Apparate nicht zur Verfügung und muß man das Wasser mittels der Handpumpe heben, so ist diese vorher ebenfalls nach Möglichkeit zu sterilisieren. In solchem Fall kann zum Sterilisieren des Bohrrohres und der Pumpe auch mit Vorteil Chlorkalk benutzt werden, verbunden mit vorheriger gründlicher mechanischer Reinigung aller Teile durch Bürsten. Auch bei

---

[1]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., 189.
[2]) Vergl. Th. Weyl, Handbuch d. Hygiene **1**, 572 und 573.
[3]) W. Ohlmüller, Die Untersuchung des Wassers. Berlin 1896, 7.
[4]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 221.

großer Vorsicht darf ein geringer Keimgehalt der so erlangten Wasserproben nicht zu streng beurteilt werden.

Mittels der Apparate für Probeentnahmen aus der Tiefe sind auch bei etwaigen Untersuchungen der tieferen Schichten offener Gewässer oder von Sammelbrunnen die Proben zu entnehmen. Für die Probenahme aus den oberen Schichten solcher Wässer gut geeignet sind sterilisierte, mit Kautschukstopfen und Gummikappe verschlossene Reagensgläser.

Betreffs der Zahl der zu entnehmenden Proben macht C. Mez[1]) folgende Vorschläge:

Bei Brunnen und Zapfhähnen wird zunächst der erste Hub bezw. das zuerst ablaufende Wasser in sterilisierten Gefäßen aufgefangen. Diese ersten, längere Zeit in der Brunnenröhre oder in der Leitung gestandenen Wassermengen sind für die Artenfeststellung von Bedeutung, da in ihnen eine stärkere Vermehrung der Bakterien stattgefunden hat und manche sonst leicht zu übersehende Art deutlicher hervortritt. Zum Auffangen des Wassers benutzt man sterilisierte, mit Wattestopfen verschlossene 500-ccm-Kolben oder sterilisierte Glasflaschen von 200—250 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen, die durch eine übergebundene Schicht sterilisierter Watte und eine Papierkappe keimdicht abgeschlossen sind. In diesen Flaschen kann die Wasserprobe, nachdem der Watteverschluß wieder angebracht ist, auch versandt werden, während aus den Kolben kleinere Proben in geeignete Versandgefäße übergefüllt werden müssen.

Nach dieser ersten Probenahme läßt man einige Zeit das Wasser abpumpen oder auslaufen und entnimmt nun eine zweite Probe für die Bestimmung der Bakterienzahl.

Bei Kesselbrunnen kann man ferner, um die Beschaffenheit des Wassers im Kessel kennen zu lernen, nach etwa $^1/_2$-stündigem Pumpen eine dritte Probe entnehmen.

Während dieser Zeit werden etwa 15—20 l Wasser in Flaschen aufgefangen und durch gutes Filtrierpapier an einem staubfreien Ort filtriert. Sodann wird das Filter durchgestoßen und der auf ihm verbliebene Rückstand mit einer kleinen Taschenspritze in etwa 200 g fassende sterilisierte Pulvergläser mit weiter Öffnung und Glasstopfen hineingespritzt. Diese Probe dient für die mikroskopische Untersuchung. Kolkwitz[2]) empfiehlt an Stelle des Filtrierpapiers ein feines Netz (Planktonnetz).

Nach der Probenahme ist, wenn möglich, der Kessel des Brunnes nach vorsichtiger Entfernung der Bedeckung zu befahren und auf seitliche Zuflüsse und die etwaige Vegetation der Wände zu achten. Weiße und schwarzgrüne schleimige Streifen, die vielleicht aus Zooglöen von Pilzen oder blaugrünen Algen bestehen (Indikatoren für Verunreinigung bei Abschluß oder geringem Zutritt von Luft), grüne Algenbeläge, Tierreste, Staub usw., die auf eine Verbindung des Kessels mit der Außenwelt schließen lassen, sind zu beachten und Proben davon zu entnehmen. Die Pilz- und Algenbeläge entfernt man mit einem scharfen Blechlöffel und bringt sie in kleinen Gläsern unter. Etwaige Schlammablagerungen am Boden des Brunnens entnimmt man mit einem Schöpfer. Auch die sich dort immer zuerst entwickelnden Eisenbakterien kann man auf diese Weise gut fassen. Ein besonders geeigneter Schöpfer für solche Zwecke wird von E. Thum, Leipzig, Johannisallee 3, im Preise von 5—8 Mk. hergestellt.

Bezüglich der Probenahme in den Fällen, in denen es sich um den Nachweis von Krankheitserregern handelt, kann hier nur auf die Vorschriften in den bakteriologischen Handbüchern verwiesen werden, da solche Untersuchungen nur von geübten Bakteriologen ausgeführt werden können.

Die entnommenen Wasserproben werden am zuverlässigsten gleich an Ort und Stelle für die bakteriologische Untersuchung weiter verarbeitet, und zwar zu Rollröhrchen- oder Schalenkulturen (vergl. weiter unten).

Die Rollröhrchen wie Schalen werden zunächst genügend mit Papier, dann mit Watte umhüllt, aufeinandergelegt, dann mehrmals mit Papier und Watte umgeben, um sie genügend gegen Kälte wie Wärme zu schützen, und im Laboratorium weiter untersucht.

Müssen dagegen die Wasserproben verschickt werden, so schmilzt man die Apparate (Kapillaren) an den Röhrchen schnell zu, versieht sie mit Etiketten und verpackt sie nach

[1]) C. Mez, Die mikroskopische Wasseranalyse. Berlin 1898.

[2]) Mitteilung d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung, Heft II, 23.

Umhüllung mit Papier zwischen Watte in einem wasserdichten Kasten (Deckelverschluß mit Gummipackung). Diesen Kasten stellt man in einen größeren, ebenfalls wasserdichten Kasten und umgibt ihn alsdann mit Eisstückchen, so daß die Temperatur 5° nicht übersteigt. Wo man Eis nicht zur Verfügung hat, empfiehlt Bertarelli[1]) in dem Zwischenraum eine Lösung 1300 g Rhodankalium in 1 l Wasser herzustellen; diese hält sich mehrere Stunden um 5° herum. Bei höheren Temperaturen nimmt die Keimzahl schnell zu.

3. Chemische Untersuchungen an Ort und Stelle. Eine örtliche chemische Untersuchung empfiehlt sich unter allen Umständen für diejenigen Bestandteile eines Wassers, welche beim Versand eine Verflüchtigung (wie freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) oder eine Zersetzung (wie salpetrige Säure und Ammoniak) erleiden können. Auf erstere beiden Bestandteile ist unbedingt an Ort und Stelle zu prüfen, während für letztere beiden Bestandteile die örtliche Untersuchung nicht so unbedingt erforderlich ist.

Über die Art der Ausführung dieser Untersuchungen vergl. weiter unten, für den Nachweis freier Kohlensäure, des Ammoniaks und der salpetrigen Säure unter „Trinkwasser", bezw. für den Nachweis von Schwefelwasserstoff unter „Schmutzwasser".

4. Direkter Nachweis von verunreinigenden Zuflüssen. Wenn es sich um Beantwortung der Frage handelt, ob ein Brunnen oder eine Quelle durch irgend einen bestimmten Zufluß aus der Umgebung verunreinigt wird, so richtet sich die Beweisführung ganz nach der Art des vermuteten verunreinigenden Zuflusses.

Wenn das verunreinigende Wasser seitlich direkt dem Brunnen bezw. der Quelle usw. zufließt und beobachtet werden kann, so entnimmt man Proben von dem zufließenden Wasser und aus dem Behälter oder der Rinne, welche das vermutliche verunreinigende Wasser führen, untersucht beide, um festzustellen, ob sie gleiche Bestandteile enthalten.

Läßt sich ein solcher offener seitlicher Zufluß nicht beobachten, enthält aber der vermutliche verunreinigende Zufluß irgend einen seltenen kennzeichnenden Bestandteil, z. B. Rhodanverbindungen aus Gaswasser oder größere Mengen von Chloriden oder Zink-, Kupfersalze oder Kaliseifen usw., so kann man den Nachweis dadurch führen, daß man das betreffende Brunnen- oder Quell- oder Flußwasser auf diese Bestandteile bezw. deren Umsetzungserzeugnisse untersucht.

Auch Abortstoffe lassen sich zuweilen nach dem Verfahren von P. Grieß direkt in einem Brunnenwasser nachweisen (vergl. weiter unten).

Andere kennzeichnende Verunreinigungen geben sich durch den Geruch zu erkennen, z. B. Leuchtgasbestandteile aus undichten Röhren, Petroleum von Ausflüssen aus Petroleumlagern usw.

Unter Umständen erleiden die Bestandteile der verunreinigenden Zuflüsse beim Durchfiltrieren durch den Boden eine Umsetzung, z. B. die Sulfate von Zink, Kupfer, Eisen, die Kaliseifen mit Kalk- und Magnesiaverbindungen des Bodens, indem sich die Sulfate oder fettsauren Salze der letzteren Basen bilden und das Wasser eine außergewöhnlich erhöhte Menge von Calcium- und Magnesiumsulfat oder von Kaliumsulfat und Kaliumkarbonat annimmt, während die ersteren Basen vom Boden absorbiert werden. Es kann dann indirekt der Nachweis der Verunreinigung durch die quantitative Bestimmung dieser Bestandteile in dem Wasser erbracht werden.

Der Ammoniak- und organische Stickstoff aus Abort- und Jauchegruben wird im Boden zu Salpetersäure oxydiert und gibt sich im Wasser durch einen erhöhten Gehalt an letzterer zu erkennen.

In anderen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als die Bodenschichten zwischen dem Brunnen und dem vermutlichen verunreinigenden Zufluß aufzugraben oder durch Bohrungen auf die fraglichen verunreinigenden Bestandteile zu untersuchen. Verunreinigungen aus Abortgruben z. B. geben sich durch einen hohen Gehalt des Bodens an Stickstoff und Kohlenstoff, Leuchtgasbestandteile durch den Gehalt an Naphthalin zu erkennen.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 370.

Wiederum in anderen Fällen kann man den Zusammenhang zwischen dem verunreinigenden Zufluß und dem Brunnen dadurch nachweisen, daß man ersterem einen stark färbenden, schmeckenden oder riechenden Stoff zufügt, der durch die Bestandteile des verunreinigenden Zuflusses selbst in starker Verdünnung nicht verändert wird, und der sich alsdann, wenn ein solcher Zusammenhang besteht, nach einiger Zeit in dem Brunnen- oder Quellwasser ebenfalls nachweisen lassen muß.

H. Nördlinger[1]) empfiehlt für den Zweck Saprol, welches sich noch in einer Verdünnung von 1 : 1000000 durch seinen leuchtgas- und naphthalinartigen Geschmack zu erkennen gibt und daher nach kürzerer oder längerer Zeit im Brunnenwasser durch den Geschmack ebenfalls nachgewiesen werden kann.

J. Mayrhofer hat sich mit bestem Erfolge des Kaliumsalzes des Fluorescins, des Uraninkalis, bedient, welches sich noch in einer Verdünnung von 1 : 4 Milliarden Wasser in der Weise nachweisen läßt, daß man 2—4 l Wasser mit 1—2 Messerspitzen voll feinster Tierkohle $^1/_4$ Stunde schüttelt, die Kohle nach dem Absitzen auf einem kleinen Filter sammelt, trocknet und mit 10 ccm Alkohol auszieht, welcher durch einige Tropfen Alkali alkalisch gemacht ist. Mittels der konvergierenden Lichtstrahlen — eine größere Lupe genügt schon — läßt sich der Farbstoff durch sein prächtiges Schillern leicht nachweisen. Andere Färbungsmittel, wie Auramin, Safranin, Kongorot, Neutralfuchsin, Pariser Violett, Methylenblau, sind weniger empfindlich. Unter Umständen können auch gefärbte Bakterien, wie Bacterium violaceum, B. prodigiosum und B. rubrum, gute Dienste leisten.

Ebenso wie die Verunreinigungen selbst sehr zahlreich sind, so gestaltet sich auch der Nachweis derselben sehr mannigfaltig und verschieden. Es ist daher kaum möglich, hierüber für jeden Fall gültige Anweisungen zu geben. Der erfahrene Sachverständige wird aber, wenn er unter Berücksichtigung aller örtlichen Verhältnisse mit Umsicht und Vorsicht zu Werke geht, schon den richtigen Weg für derartige Nachweise finden.

Es sei ferner noch hervorgehoben, daß ein Quell-, Fluß- und Brunnen- bezw. Grundwasser je nach den Niederschlägen nicht unerheblichen Schwankungen in der Zusammensetzung unterworfen sein kann.

Um daher ein völlig zutreffendes, sicheres Urteil über die Beschaffenheit einer Wasserversorgungs-Quelle zu erhalten, ist es notwendig, das Wasser öfters und zu verschiedenen Jahreszeiten zu untersuchen.

Gesichtspunkte für die Untersuchung des Wassers.

Zur vollen Untersuchung eines Wassers gehört:

1. die physikalische Untersuchung (Feststellung der Temperatur, des Aussehens, des Geschmackes und Geruches, in seltenen Fällen auch des spezifischen Gewichtes);

2. die chemische Untersuchung (Bestimmung derjenigen chemischen Bestandteile, welche zur Beurteilung des vorliegenden Falles erforderlich sind);

3. die mikroskopische Untersuchung (mikroskopischer Nachweis der im Wasser bezw. in den Schwebestoffen vorhandenen tierischen und pflanzlichen Lebewesen);

4. die bakteriologische Untersuchung (kultureller Nachweis der in dem Wasser vorhandenen Keime von Mikrophyten und ihrer Art).

Für die richtige Beurteilung eines Trinkwassers sind im allgemeinen alle 4 Untersuchungen gleich wichtig. Jedoch kann man für besondere Fälle und Fragen Beschränkungen eintreten lassen.

[1]) Pharm. Centralhalle 1894, **35**, 109.

Notwendige Bestimmungen.

1. Von der physikalischen Untersuchung:
Feststellung des Aussehens, des Geruches und Geschmackes.
2. Von der chemischen Untersuchung:
a) Abdampfrückstand bei 110°,
b) Glühverlust,
c) Kaliumpermanganatverbrauch bezw. Sauerstoffverbrauch,
d) Chlor,
e) Schwefelsäure,
f) Ammoniak,
g) salpetrige Säure,
h) Salpetersäure,
i) Eisen und Mangan bei Leitungswasser,
k) Kalk,
l) Magnesia,
m) Blei bei Leitungswasser.
3. Mikroskopische Untersuchung der sichtbaren Schwebestoffe bezw. des Bodensatzes auf organische Bestandteile, sowie auf pflanzliche und tierische Lebewesen.
4. Feststellung der Anzahl der Mikrophytenkeime.

Wünschenswerte Bestimmungen.

1. Von der physikalischen Untersuchung:
Feststellung der Temperatur.
2. Von der chemischen Untersuchung:
a) Gewichtsbestimmung der organischen und unorganischen Schwebestoffe, wenn solche sichtbar sind,
b) Bestimmung der Kohlensäure in den einzelnen Bindungsformen,
c) Phosphorsäure und Kieselsäure,
d) gasförmig gelöster Sauerstoff und vielleicht Stickstoff,
e) Schwefelwasserstoff,
f) Tonerde, Mangan, Kupfer, Zink und Alkalien,
g) Albuminoidammoniak,
h) Gesamtstickstoff.
3. Mikroskopische Bestimmung der Arten der niederen pflanzlichen und tierischen Lebewesen.
4. Feststellung der Arten der Bakterien, besonders wenn es sich um die Frage handelt, ob das Wasser die Ursache von ansteckenden Krankheiten ist.

Ausführung der Untersuchungen.

a) Physikalische Untersuchung des Wassers. Hierüber vergl. vorstehend S. 799.

Falls eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Wassers erforderlich sein sollte, wird sie mittels des Pyknometers (S. 449) bezw. wie bei Wein (S. 758) vorgenommen.

b) Chemische Untersuchung des Wassers. Die chemische Untersuchung eines Wassers richtet sich in erster Linie nach der Fragestellung und der Art der Nutzungszwecke eines Wassers. Letztere sind für gewerbliche Zwecke bereits bei den einzelnen gewerblich wichtigen Stoffen angegeben.

Sämtliche Bestimmungen werden auf 1 l berechnet und zweckmäßig in Milligramm angegeben.

1. Schwebestoffe. Die Bestimmung der Schwebestoffe wird für ein Trinkwasser nur in seltenen Fällen notwendig. Falls dies der Fall ist, verfährt man wie bei Schmutzwasser (vergl. folgenden Abschnitt).[1])

[1]) Nach K. Kißkalt (Hygien. Rundschau 1904, **14**, 1036) wird die Menge der Schwebestoffe im Wasser auch wohl in der Weise bestimmt, daß man das Wasser in einen mit seitlichem Bodenabflußrohr versehenen Zylinder gibt, diesen auf die Snellensche Schriftprobe No. 1 stellt und so lange Wasser ausfließen läßt, bis man die einzelnen Buchstaben deutlich erkennen kann. Kißkalt selbst schlägt vor, das Wasser in einen 20 cm langen, 7 cm weiten Zylinder aus geschwärztem Blech, der oben offen, unten mit einer Glasplatte versehen ist, zu geben, durch den Zylinder in einem dunkeln Zimmer einen Lichtstrahl (elektrisches oder Gasglühlicht) fallen zu lassen und die Stärke des auf das Papier fallenden Lichtes mit Hilfe des Weberschen Photometers im Verhältnis zu der natürlichen Lichtquelle in Meterkerzen zu bestimmen.

2. Abdampfrückstand. Eine größere Menge Wasser, etwa 250 ccm, wird in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Dampftrockenschrank (also bei 95—98°) 1 Stunde, darauf etwa 2 Stunden lang im Lufttrockenschrank bei 110° getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Das Trocknen muß so lange fortgesetzt werden, bis 2 Wägungen übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Anmerkung. Wird beim Trocknen des Rückstandes nur eine Temperatur von 90—95° eingehalten, so bleibt sämtliches Kristallwasser der mit solchem kristallisierenden Mineralsalze im Rückstand und wird mitgewogen; selbst bei 110° wird nicht alles Kristallwasser ausgetrieben; wendet man aber noch höhere Temperaturen an, so hat man einen größeren Verlust an organischen Stoffen, welche sich schon teils mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, zu befürchten. Will man die Menge des wirklichen Trockenrückstandes annähernd ermitteln, so muß aus den quantitativen Einzelbestimmungen die Art und Menge der Salze (wie Calcium- oder Magnesiumsulfat) und damit die Menge des Kristallwassers berechnet werden, welche von der Menge des Abdampfrückstandes abzuziehen ist.

Der Abdampfrückstand sieht bei reinem Wasser weiß bis hellgrau aus, bei verunreinigtem Wasser dagegen hellbraun bis dunkelbraun, im allgemeinen um so dunkler, je unreiner das Wasser ist, d. h. je mehr organische Stoffe es enthält. Die Mißfärbung des Abdampfrückstandes tritt bei vorhandenen größeren Mengen gelöster organischer Stoffe besonders hervor, wenn man den Abdampfrückstand langsam über freier Flamme erhitzt.

3. Glühverlust. Die den Abdampfrückstand enthaltende gewogene Platinschale wird auf einem Platindreieck oder einem spiraligen Platindraht in eine größere Platinschale gestellt, über welche man zur Rückstrahlung der Wärme in einiger Höhe ein breites Platinblech ausspannt. Durch Erhitzen der äußeren Schale bis zur mäßigen Rotglut wird der Abdampfrückstand allmählich ausgeglüht. Der erste Glührückstand wird mit kohlensäurehaltigem, destilliertem Wasser (oder auch mit reinem Ammoniumkarbonat) befeuchtet und nochmals schwach geglüht. Die Differenz zwischen den Wägungen des Abdampfrückstandes und des so erhaltenen Glührückstandes bedeutet nach Abzug des Kristallwassers annähernd die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe, während der Glührückstand die Menge der wasserfreien Mineralstoffe ergibt.

Sind Nitrate, Chlorcalcium oder Chlormagnesium vorhanden, so entstehen auch bei diesem Verfahren geringe Verluste auf Kosten der Mineralstoffe. Nitrate werden durch organische Stoffe reduziert, Chlorcalcium und Chlormagnesium setzen sich beim Eindampfen des kohlensäurehaltigen Wassers leicht um und verlieren beim Trocknen und Glühen ihr Chlor. Beiden Fehlerquellen kann vorgebeugt werden, wenn man dem Wasser eine genau bestimmte Menge Natriumkarbonatlösung zusetzt und dann eindampft. Chlorcalcium und Chlormagnesium werden dadurch in Karbonate verwandelt, während das Chlor und bei den Nitraten die Salpetersäure an das Natrium gebunden werden.

4. Oxydierbarkeit (organische Stoffe). Die im Abdampfrückstand enthaltene und durch Glühverlust bestimmte Menge der organischen Substanz ist jedoch nicht die gesamte im Wasser vorkommende Menge derselben, vielmehr enthält dieses meist noch flüchtige organische Stoffe. Diese, sowie weitere leicht zersetzliche organische Stoffe und oxydationsfähige Verbindungen beeinträchtigen namentlich den Geschmack und Geruch des Wassers, und es ist deshalb für die Beurteilung der Güte eines Wassers von großer Wichtigkeit, einen Ausdruck für diese Stoffe zu gewinnen.

Zu ihrer vergleichenden Bestimmung benutzt man die Eigenschaft derselben, reduzierend auf stark sauerstoffhaltige, leicht umsetzbare Salze, so namentlich auf Kaliumpermanganat zu wirken; Kubel und Schulze haben darauf Verfahren

gegründet, die immer noch die brauchbarsten für diesen Zweck geblieben sind. Kubel läßt die Kaliumpermanganatlösung in saurer, Schulze dagegen in alkalischer Lösung einwirken. Das Verfahren von Kubel ist einfacher und gibt übereinstimmendere Zahlen,[1]) dagegen ist beim Schulzeschen Verfahren die Mineralisierung der organischen Stoffe eine vollständigere.

Trübe Wässer müssen, wenn sie sich nicht rasch klären, vor der Titration durch ein vorher ausgeglühtes Asbestfilter filtriert werden; an organischen Stoffen reiche Wässer müssen so verdünnt werden, daß der Verbrauch an Kaliumpermanganat für 100 ccm Wasser nicht 10—20 ccm der $^1/_{100}$ Normal-Lösung übersteigt. Hierbei ist stets mit einer Wassermenge von 100 ccm zu arbeiten und die Oxydierbarkeit des zur Verdünnung verwendeten Wassers abzuziehen.

a) In saurer Lösung. Nach Kubel werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, welche am besten in Meßkölbchen abgemessen werden, mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und mit 10 ccm oder so viel $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung (vergl. unter Lösungen No. 22 am Schluß) versetzt, daß das Wasser auch nach dem Kochen noch stark rot gefärbt ist. Dieses wird sodann erhitzt und, vom Beginn des Kochens an gerechnet, noch genau 5 Minuten lang gekocht. Darauf gibt man 10 ccm bezw. eine gleiche Anzahl Kubikzentimeter einer $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung (vergl. unter Lösungen am Schluß No. 22) zu, läßt einige Minuten stehen, bis sich die ausgeschiedenen Flocken von Manganoxyduloxyd gelöst haben, und titriert so lange mit $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung, bis eine schwache Rötung auftritt. Die Gesamtzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganat weniger 10 ccm — oder wenn 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganat nicht genau 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen — weniger der Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganat, welche 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen, ist die Zahl der für 100 ccm Wasser verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung.

b) In alkalischer Lösung. Bei dem Verfahren von Schulze werden 100 ccm Wasser mit $^1/_2$ ccm Natronlauge (1 Teil reinstes Natriumhydroxyd in 2 Teilen Wasser), sodann mit 10 ccm oder so viel $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung versetzt, daß das Wasser auch beim Kochen noch rot gefärbt ist. Das Kochen erfolgt in derselben Weise wie vorhin, aber 10 Minuten lang. Die gekochte Flüssigkeit läßt man auf 50—60° erkalten, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und 10 ccm bezw. eine gleiche Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure zu und titriert ebenfalls mit derselben Kaliumpermanganatlösung, bis wieder Rosafärbung eintritt.

Die Differenz aus der Gesamtzahl der Kubikzentimeter Kaliumpermanganat weniger der Anzahl Kubikzentimeter Kaliumpermanganat, welche 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen, gibt wieder die für 100 ccm Wasser erforderliche Menge der $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung an.

Die nach einem dieser beiden Verfahren gefundene, der im Wasser vorhandenen Menge organischer Stoffe entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung kann man auf verschiedene Weise zum Ausdruck bringen. Angenommen, es entsprechen 10 ccm Kaliumpermanganatlösung genau 10 ccm Oxalsäure[2]) und es sind

---

[1]) Bei stark kochsalzhaltigen Wässern liefert das Kubelsche Verfahren infolge der Chlorentwickelung unrichtige, d. h. zu hohe Ergebnisse.

[2]) Dieses trifft nur selten, höchstens für den Anfang der Bereitung der Lösungen zu, da sich besonders die Oxalsäure-Lösung schnell zersetzt. Differenzen zwischen beiden Titrierflüssigkeiten von 0,1—0,2 ccm können unberücksichtigt bleiben; sind dieselben aber größer, so muß eine Umrechnung stattfinden (vergl. Lösung No. 22 am Schluß unter Darstellung von Lösungen).

von ersterer 10 ccm durch ursprünglichen Zusatz und 5 ccm durch nachheriges Zurücktitrieren verbraucht, so erfordern die in 100 ccm Wasser vorhandenen organischen Stoffe zur Oxydation 5 ccm Kaliumpermanganatlösung oder 1 l:

$$0{,}316 \times 5{,}0 \times 10 = 15{,}8 \text{ mg Kaliumpermanganat}$$
$$\text{oder } 0{,}08 \times 5{,}0 \times 10 = 4{,}0 \text{ „ Sauerstoff,}$$

oder wenn man mit Wood und Kubel als Norm annimmt, daß 1 Gewichtsteil Kaliumpermanganat im allgemeinen 5 Gewichtsteilen organischer Substanz entspricht, so enthält 1 l Wasser: $1{,}58 \times 5{,}0 \times 10 = 79{,}0$ mg organische Stoffe.

α) Es ist viel darüber gestritten, welche Ausdrucksweise die richtigere ist; wenn man bedenkt, daß es sich hier um relative Werte handelt, so erscheint es gleichgültig, ob man sagt, es sind zur Oxydation der organischen Substanz so und so viel Milligramm Kaliumpermanganat oder Sauerstoff erforderlich, oder ob man sagt, ein Liter Wasser enthält, auf diese Maßeinheit zurückgeführt, so und so viel organische Stoffe oder erfordert zur Oxydation der organischen Stoffe so und so viel $^1/_{100}$ Kaliumpermanganatlösung. Über die wahre Natur dieser Stoffe erhalten wir weder durch die eine noch die andere Ausdrucksweise Aufschluß; sie soll und kann uns nur einen Anhaltspunkt dafür geben, ob ein Wasser viel oder wenig leicht oxydierbare organische Stoffe enthält, und dafür ist jede Ausdrucksweise zulässig, wenn man einigermaßen sichergestellt hat, wie viel ein reines gutes Wasser von obiger Kaliumpermanganatlösung gebraucht. Man wird aber finden, daß für ein reines Wasser zur Oxydation der organischen Stoffe selten über 4 ccm obiger Kaliumpermanganatlösung erforderlich sind; alles, was darüber ist, ist vom Bösen, zumal wenn auch die anderen Bestandteile des Wassers sich gleichzeitig abnorm verhalten.

β) Wenn man die Summe der Mineralstoffe und die auf vorstehende Weise berechneten organischen Stoffe addiert und mit dem Abdampfrückstand vergleicht, so ist die Summe mitunter erheblich größer als der Abdampfrückstand. Das kann nicht befremden, wenn man bedenkt, daß das Wasser stets mehr oder weniger organische Stoffe enthält, welche sich beim Eindampfen mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Hiervon liefert das destillierte Wasser einen Beweis, welches fast stets eine gewisse Menge durch Kaliumpermanganat oxydierbarer Stoffe enthält.

γ) Sind in dem Wasser noch andere Kaliumpermanganat reduzierende Stoffe (Nitrite, Eisenoxydulverbindungen, Schwefelwasserstoff usw.) vorhanden, dann wird deren Menge entweder in besonderen Proben bestimmt und in Rechnung gebracht, oder die in Verwendung genommene Wassermenge (100 ccm) wird mit 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und mit der titrierten Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur bis zur bleibenden Rötung behandelt. Die so verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter des Oxydationsmittels wird von der Gesamtmenge Kaliumpermanganatlösung in Abrechnung gebracht.

δ) Unerläßlich ist es, stets nur eigens mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganatlösung gereinigte Glasgefäße zu diesen Bestimmungen zu verwenden.

5. Ammoniak. Dasselbe wird gewöhnlich ebenfalls nur qualitativ nachgewiesen und genügt eine Schätzung nach der bei folgender Reaktion eintretenden Färbung.

Etwa 100 ccm Wasser werden mit etwa $^1/_2$ ccm Natriumhydratlösung (1 : 2) und 1 ccm Natriumkarbonatlösung (2,7 : 5) — sowie bei schwefelwasserstoffhaltigen Wässern mit einigen, d. h. genügenden Tropfen 10 $^0/_0$-iger Zinkacetatlösung — versetzt, der Niederschlag absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit mit Neßlerschem Reagens — alkalischer Quecksilberjodidlösung — versetzt. Je nachdem eine schwach gelbe oder eine rotbraune Färbung oder gar ein rotbrauner Niederschlag entsteht, enthält das Wasser wenig oder viel Ammoniak. Über die Bereitung des Neßlerschen Reagenzes vergl. unter Lösungen No. 25 am Schluß.

Hat sich so qualitativ Ammoniak in einem Wasser nachweisen lassen, so empfiehlt sich bei nicht zu großen Mengen eine quantitative kolorimetrische Bestimmung desselben.

Da die jedesmalige Herstellung der Farbentöne aus Lösungen von bekanntem Ammoniak-Gehalt umständlich ist, so hat Verfasser für die kolorimetrische Be-

stimmung von Ammoniak (ebenso von salpetriger Säure und Eisenoxyd). Kolorimeter mit fester Farbenskala herstellen lassen, indem der durch die vorgeschriebenen Reagenzien in Lösungen von bekanntem Gehalt hervorgerufene Farbenton in 6 Abstufungen von einem Maler fixiert und hiernach nachgebildet worden ist.

Die Einrichtung[1]) der Kolorimeter (vergl. Fig. 301) ist folgende:

Das Kolorimeter mit den 6 Farbenstreifen ist um die Achse drehbar; in den seitlich angebrachten Schirm wird der Zylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt. Als Zylinder habe ich die von Hehner gewählt, welche bei 25, 50, 75 und 100 ccm eine Marke haben und für die kolorimetrischen Bestimmungen bereits eingeführt sind. In die Zylinder gibt man stets 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und die vorgeschriebenen Mengen Reagenzien. Die Farbenstreifen haben dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Zylinders bis 100 ccm gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung erleichtert wird. Wenn der Zylinder mit der Flüssigkeit in den Seitenschirm gesetzt ist, stellt man durch Drehen des Kolorimeters den Farbenton der Flüssigkeit auf den am besten stimmenden Farbenstreifen ein, indem man den Apparat in annähernd gleicher Höhe mit dem Auge aufstellt, seitwärts[2]) vor denselben tritt und die Farbentöne bei auffallendem, zerstreutem Lichte vergleicht, und zwar so, daß im Zylinder keine oder tunlichst wenig Spiegelung auftritt. Der jedem Farbenstreifen entsprechende Gehalt für 100 ccm Flüssigkeit ist über dem Farbenstreifen auf der Oberfläche des Kolorimeters angegeben; durch Multiplikation der angegebenen Zahlen mit 10 erhält man den Gehalt für 1 l. Liegt der Farbenton der Flüssigkeit zwischen zwei Farbenstreifen des Kolorimeters, so nimmt man den zwischenliegenden mittleren Wert oder stellt durch Verdünnen mit $^1/_4$ oder $^1/_2$ usw. reinem destillierten Wasser genauer auf einen Farbenstreifen ein, indem man den Grad der Verdünnung bei der Berechnung auf 1 l berücksichtigt. Die Verdünnung um die Hälfte muß auch erfolgen, wenn der in der Flüssigkeit hervorgerufene Farbenton stärker ist und höher liegt, als die Farbentöne auf dem Kolorimeter reichen.[3])



Fig. 301.
Kolorimeter für die Bestimmung des Ammoniaks.

Die 6 Farbentöne auf dem Streifen des Kolorimeters für die Bestimmung des Ammoniaks bedeuten folgenden Gehalt und sind in folgender Weise gewonnen:

Farbenton	Salmiaklösung[4]) auf je 100 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt	Gehalt an NH_3 in 100 ccm	Zusatz von 1 ccm Natronlauge (1:2) und Neßlers Reagens
1	1 ccm	0,05 mg	
2	2 „	0,10 „	1,0 ccm.
3	5 „	0,25 „	
4	10 „	0,50 „	1,5 „
5	15 „	0,75 „	2,0 „
6	20 „	1,00 „	

[1]) Chem.-Zeitung 1897, 21, 599.

[2]) Das heißt, man stellt sich so auf, daß der Glanz der Farbenstreifen hervortritt und dem der Flüssigkeit im Zylinder ähnlich ist.

[3]) Da die Augen der einzelnen Beobachter für die Unterscheidung einzelner Farben und Farbentöne sich verschieden verhalten, außerdem der in dem Zylinder im Wasser hervorgerufene Farbenton in gewissem Grade von der Art und Stärke der Beleuchtung in den Laboratoriumsräumen abhängt, so empfiehlt es sich, daß jeder Beobachter durch einmalige Herstellung der Titerflüssigkeit und durch einmalige Hervorrufung der Farbentöne in derselben für die oben angegebenen Mengen die Skala für sein Auge und die räumlichen Verhältnisse nachprüft und die Gehaltszahlen nötigenfalls verbessert, um so eine feste, bleibende Skala zu erhalten.

[4]) Nach dem Vorschlage von Frankland und Armstrong (Walter-Gärtner,

Bei den höheren Farbentönen empfiehlt es sich, mehr als 1 ccm Neßlers Reagens zuzusetzen, weil hierdurch die Stärke des Farbentones etwas erhöht wird.

Zur Ausführung der Bestimmung in einem Wasser werden zunächst 300 ccm Wasser, wenn sich in demselben qualitativ mit Neßlers Reagens Ammoniak nachweisen ließ, in einem verschließbaren Zylinder mit 2 ccm obiger Natriumkarbonatlösung und 1 ccm obiger Natronlauge (bezw. auch einigen Tropfen Zinkacetatlösung) versetzt, nach Verschließen des Zylinders durchgeschüttelt und so lange beiseite gestellt, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit läßt sich dann durchweg klar in den Hehnerschen Zylinder umgießen; wird dieselbe jedoch nicht genügend klar, sondern muß sie filtriert werden, so ist das Filtrierpapier vorher in einem ammoniakfreien Raume durch Auswaschen von Ammoniak zu befreien und dann erst zur Filtration in den Hehnerschen Zylinder zu verwenden. Man füllt letzteren bis zur Marke 100 an und setzt 1 ccm Neßlers Reagens zu; tritt gleich eine starke, ins Rötliche gehende Färbung ein, so nimmt man 2 ccm desselben, setzt den Zylinder nach Durchmischen der Flüssigkeit in den Schirm und vergleicht die Färbung mit denen des Kolorimeters. Würde die Färbung gleich mit dem höchsten Farbenton No. 6 (= 1,0 mg NH_3 in 100 ccm oder 10,0 mg in 1 l) übereinstimmen, so gießt man 50 ccm aus, ersetzt dieselben durch destilliertes Wasser, mischt und vergleicht abermals. Stimmt jetzt der Farbenton auf No. 4, so war die erstere Schätzung richtig; man nimmt dann noch 50 ccm des ursprünglichen geklärten oder filtrierten Wassers, setzt 50 ccm destilliertes Wasser und 1 bezw. 1,5 ccm Neßlers Reagens zu und beobachtet nochmals. Auch kann man noch 25 ccm des Wassers nehmen, mit 75 ccm destilliertem Wasser verdünnen und den durch den Farbenstreifen angezeigten Gehalt zur Berechnung auf 1 l mit 40 multiplizieren. Eine noch stärkere Verdünnung anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil sich die Beobachtungsfehler zu sehr vergrößern. Wenn aber ein Wasser so viel Ammoniak enthält, daß man mehr als um das 4-fache verdünnen muß, damit der Farbenton innerhalb der Skala des Kolorimeters liegt, dann kann das Ammoniak auch, wie schon oben gesagt, durch Destillation von $^1/_2$ oder 1 l Wasser mit gebrannter Magnesia titrimetrisch bestimmt und die kolorimetrische Bestimmung wenigstens kontrolliert werden (vergl. unter Schmutzwasser).

6. Salpetrige Säure. a) Qualitativer Nachweis. Ein farbloses, klares Wasser kann man direkt für den Nachweis verwenden; ein gefärbtes oder unklares Wasser sucht man durch Hinzufügen von 3 ccm Sodalösung (1 : 3), 0,5 ccm Natronlauge (1 : 2) und von einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10), bei schwefelwasserstoffhaltigen Wässern unter gleichzeitigem Zusatz einiger Tropfen Zinkacetatlösung (1 : 10), zu klären und verwendet das filtrierte Wasser.

α) Etwa 50 ccm Wasser werden mit etwa $^1/_2$ ccm Zinkjodidstärkelösung (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluß), darauf nach dem Mischen mit 5—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder gemischt.

Oder man löst in 50—100 ccm Wasser einige kleine Körnchen Jodkalium, fügt etwa 1 ccm frisch bereiteter Stärkelösung und dann 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu. Entsteht sogleich eine stark blaue Färbung durch Jodstärke, so ist sehr viel, tritt die Färbung erst nach einigen Minuten und schwach auf, so

Untersuchung und Beurteilung der Wässer, 1895, 4. Aufl., 116) werden 3,147 g reines fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Ammoniumchlorid in 1 l Wasser gelöst und von der durchgemischten Lösung, wovon 1 ccm = 1 mg Ammoniak (NH_3) enthält, 50 ccm zu 1 l verdünnt. Von dieser Lösung entspricht 1 ccm = 0,05 mg Ammoniak (NH_3).

ist sehr wenig salpetrige Säure im Wasser. Zwischenstufungen der Färbung lassen das Mehr oder Weniger von salpetriger Säure im Wasser leicht erkennen.

Da diese Reaktion durch organische Substanz, Ferrisalze, Superoxyde (Braunstein),[1]) Chromate usw. beeinflußt, ferner eine später (nach etwa 5 Minuten und mehr) eintretende Reaktion auch durch Bakterien hervorgerufen werden kann — der Einwurf Kämmerers, daß anstatt Schwefelsäure Essigsäure zur Ansäuerung angewendet werden müßte, hat sich nach Versuchen von mehreren Seiten als nicht zutreffend erwiesen —, so wird für den qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure die vorstehende Prüfung zweckmäßig durch das folgende, von Farnsteiner, Buttenberg und Korn[2]) vorgeschlagene Verfahren, welches eine Störung der Substanzen, die in saurer Lösung Jod aus Jodiden frei machen, ausschließt, kontrolliert werden müssen:

Etwa 50 ccm Wasser werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen von 100 ccm Inhalt mit einer kleinen Messerspitze von fein geriebenem Ferrosulfat sowie etwa 1 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach Verschließen mit einem reinen Kork tüchtig durchgeschüttelt, um etwa vorhandene, oxydierend wirkende Gase mit der Lösung in innige Berührung zu bringen. Nach einigen Minuten setzt man in den Hals des Kölbchens einen Kork ein, der an einem Einschnitte an seiner unteren Fläche einen mit Jodzink-Stärkelösung getränkten, feuchten Streifen von Filtrierpapier trägt. Letzterer darf in die Flüssigkeit nicht eintauchen. Ist salpetrige Säure in Mengen von mehr als etwa 2 mg für 1 l zugegen, so färbt sich das Papier entweder nach wenigen Minuten oder spätestens nach $1^1/_2$ Stunden blau.

Diese Art der Ausführung der Reaktion gewährt einen weit höheren Grad von Sicherheit als das erst beschriebene Verfahren; denn als Träger der oxydierenden Wirkung können nur Gase in Frage kommen, welche auf Ferrosulfat keine oxydierende Wirkung ausüben.

β) Etwa 100 ccm Wasser werden in einem hohen Glaszylinder mit 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und dann mit 1 ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (5 g Metaphenylendiamin mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 l gefüllt) versetzt; je nachdem wenig oder viel salpetrige Säure vorhanden ist, entsteht eine braune bis gelbbraune, selbst rötliche Färbung eines Azofarbstoffes (Triamidoazobenzol, Bismarckbraun).

γ) E. Riegler[3]) weist die salpetrige Säure durch Natriumnaphthionat und β-Naphthol nach. 2 g chemisch reines Natriumnaphthionat und 1 g β-Naphthol puriss. werden in 200 ccm Wasser gebracht, mit diesem kräftig durchgeschüttelt und die Mischung filtriert. Die Lösung ist farblos und soll sich im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahren lassen.

Behufs Prüfung eines Wassers gibt man etwa 10 ccm Wasser in ein Proberöhrchen, fügt 10 Tropfen von dem Naphtholreagens zu, ferner 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure und schüttelt die Mischung einige Male gut durch; läßt man alsdann in das schief gehaltene Proberöhrchen etwa 20 Tropfen Ammoniak einfließen, so tritt bei Gegenwart von salpetriger Säure an der Berührungsgrenze ein mehr oder weniger rot gefärbter Ring auf; schüttelt man dann gut durch, so wird die ganze Flüssigkeit je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure mehr oder weniger rot oder rosa gefärbt erscheinen. Da verdünnte Lösungen des Reagenzes

---

[1]) Vergl. A. Bömer, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898. 1, 401.

[2]) Farnsteiner, Buttenberg und Korn, Leitfaden f. d. chem. Untersuchung von Abwasser. München 1902, 23.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, **35**, 677, und 1897, **36**, 377. Zuerst hat Riegler die Naphthionsäure allein angewendet; weil diese aber aus verschiedenen Bezugsquellen sich verschieden verhalten hat, so hat er die obigen Reagenzien vorgezogen.

veilchenblau fluoreszieren, so muß die Farbenerscheinung im durchfallenden Licht betrachtet werden.

Die Reaktion beruht darauf, daß die Naphthionsäure durch die salpetrige Säure in Diazonaphthalinsulfosäure verwandelt wird, welche mit β-Naphthol und Ammoniak einen roten Azofarbstoff bildet. Die salpetrige Säure soll sich noch in einer Verdünnung von 1 : 100 Millionen Wasser nachweisen lassen.

Ist auf diese Weise salpetrige Säure in einem Wasser qualitativ nachgewiesen, so empfiehlt sich:

b) Die quantitative Bestimmung derselben. Diese kann am einfachsten

α) auf kolorimetrischem Wege erfolgen, und habe ich für den Zweck ebenfalls ein Kolorimeter hergestellt, welches in derselben Weise wie das für die kolorimetrische Bestimmung von Ammoniak (S. 809) eingerichtet ist.

Zur Feststellung der Farbentöne ist Zinkjodidstärkelösung[1]) (genau nach der Vorschrift No. 24 unter Darstellung der Lösungen am Schluß hergestellt) unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) verwendet.

Die Farbentöne auf dem Kolorimeter sind in folgender Weise gewonnen und geben folgenden Gehalt an:

Farbenton	Nitritlösung[2]) auf je 100 ccm destill. Wasser verdünnt	Gehalt an salpetriger Säure (N_2O_3)	Zusatz von Zinkjodidstärkelösung	Zusatz von Schwefelsäure 1:3	Dauer der Beobachtung
1	1,5 ccm	0,015	2 ccm	3 ccm	bis zu 5—6 Min.
2	2,5 „	0,025	2 „	3 „	„ „ 2—3 „
3	5,0 „	0,050	3 „	2 „	„ „ 2 „
4	10,0 „	0,100	3 „	1 „	„ „ 2 „
5	15,0 „	0,150	3 „	1 „	„ „ 1 „
6	20,0 „	0,200	3 „	1 „	unter 1 „

[1]) Die kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure kann auch nach dem Verfahren von Preuße und Tiemann mit Metaphenylendiamin ausgeführt werden, und dieses Verfahren hat den Vorzug, daß die organischen Stoffe hierauf weniger nachteilig einwirken. Die durch dieses Reagens bewirkten gelben Farbentöne sind aber für das Auge nicht so unterschiedlich wie die durch Zinkjodidstärkelösung bewirkten blauen Farbentöne. Aus dem Grunde habe ich einstweilen davon Abstand genommen, hierfür eine Skala nachbilden zu lassen.

Das von E. Riegler vorstehend empfohlene Naphthol-Reagens ist für den Zweck vielleicht zu empfindlich.

[2]) Als Lösung für salpetrige Säure wird Silbernitrit angewendet, welches in der Weise (vergl. Walter-Gärtner l. c. S. 401) hergestellt wird, daß man eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit mit Silberlösung versetzt, das ausgefällte Silbernitrit abfiltriert und auf dem Filter mit wenig kaltem, destilliertem Wasser nachwäscht, das Silbernitrit dann durch möglichst wenig kochendes Wasser löst und auskristallisieren läßt. Die Mutterlauge wird abgegossen, die Kristalle von Silbernitrit zwischen Fließpapier ausgepreßt und getrocknet. Das Silbernitrit kristallisiert sehr leicht, hat eine bestimmte Zusammensetzung, die beständig ist, und verdient deshalb vor dem käuflichen Kaliumnitrit den Vorzug, weil letzteres von sehr schwankender Zusammensetzung ist und der Gehalt der Lösung daher stets durch Titration mit Permanganatlösung festgestellt werden muß.

0,406 g des so dargestellten reinen, trocknen Silbernitrits werden in einem Liter-Kolben mit heißem Wasser gelöst, durch eine reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten, ohne zu filtrieren, mit destilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt und nach dem Durchmischen beiseite gestellt, bis sich der Niederschlag von Chlorsilber abgesetzt hat. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit werden 100 ccm abpipettiert, zu 1 l verdünnt und diese Lösung nach dem Durchmischen zu den Versuchen verwendet. 1 ccm derselben enthält 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3).

Die Stärke des Farbentones hängt ganz von der Zeit der Beobachtung ab; bei den Farbentönen 2—6 wird der Farbenton um so dunkler, je länger man stehen läßt. Es empfiehlt sich daher, daß jeder Beobachter durch einen einmaligen Kontrollversuch in vorstehender Weise feststellt, wieviel Zeit der Beobachtung in Minuten notwendig ist, damit sich der Farbenton der Normalnitritlösungen mit den Tönen der Farbenskala für sein Auge deckt. Diese Zeit muß dann auch der Beobachter bei der Prüfung eines zu untersuchenden Wassers einhalten.

Bei der quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure bringt man 100 ccm des wie oben geklärten Wassers in den Zylinder, setzt 3 ccm der Zinkjodidstärkelösung sowie 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zu und beobachtet die Färbung in der angegebenen Weise. Tritt sofort starke Blaufärbung ein, die einem der höchsten Farbentöne oder mehr entspricht, so gießt man 50 ccm aus, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 100 ccm und beobachtet abermals. Die Bestimmung wird dann wiederholt, indem man 50 ccm des Wassers gleich mit 50 ccm destilliertem Wasser, oder 25 ccm desselben mit 75 ccm destilliertem Wasser verdünnt, die Reagenzien zusetzt und wieder vergleicht. Wenn die Reaktion nach 5—6 Minuten langem Stehen ausbleibt, so erhöht man den Zusatz der Schwefelsäure (1 : 3) um 2 ccm und beobachtet wieder während einiger Minuten. Die Prüfung muß bei Abschluß des direkten Sonnenlichtes vorgenommen werden. Organische Stoffe wirken nur dann nachteilig auf die Reaktion, wenn sie in sehr großer Menge vorhanden sind. Trübe aussehende oder gefärbte Wässer klärt man in derselben Weise, wie vorstehend unter No. 6 a angegeben ist, und verwendet die filtrierte Flüssigkeit.

Bei einem sehr hohen Gehalte eines Wassers an salpetriger Säure, der eine zu starke Verdünnung notwendig machen würde, bestimmt man die salpetrige Säure quantitativ am besten:

β) nach dem Verfahren von Feldhaus-Kubel.

Man bereitet zu dem Zweck eine $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganat-Lösung (0,315 g Kaliumpermanganat in 1 l), ferner eine $^1/_{50}$ Normal-Eisenammonsulfat-Lösung (3,9208 g in 1 l Wasser), von welcher bei genauer Einstellung 10 ccm = 10 ccm $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganat-Lösung entsprechen; 1 ccm der letzteren entspricht 0,19 mg salpetriger Säure.

100 ccm des zu prüfenden nitrithaltigen Wassers werden mit einem Überschuß von $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganat-Lösung (5, 10 ccm usw.) versetzt und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert. Darauf setzt man ebensoviel oder die der Anzahl Kubikzentimeter der zugesetzten Kaliumpermanganat-Lösung entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Eisenammonsulfat-Lösung zu und titriert mit Kaliumpermanganat zurück bis zu eben eintretender Rotfärbung.

Zieht man von der Gesamtmenge der verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganat-Lösung die zur Oxydation der hinzugesetzten Eisenammonsulfat-Lösung erforderlichen Kubikzentimeter dieser Lösung ab und multipliziert die Differenz in Kubikzentimeter mit 0,19, so erhält man die in 100 ccm Wasser enthaltenen Milligramm salpetriger Säure.

Sind von der Kaliumpermanganat-Lösung z. B. im ganzen verbraucht 10 + 2,4 ccm und entsprechen 10 ccm der Eisenammonsulfat-Lösung = 9,9 ccm Kaliumpermanganat-Lösung, so sind:

$(10 + 2,4) - 9,9 = 2,5$ ccm $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganat-Lösung zur Oxydation der salpetrigen Säure verwendet, also in 100 ccm Wasser $2,5 \times 0,19 = 0,475$ mg, oder in 1 l Wasser $0,475 \times 10 = 4,75$ mg N_2O_3 vorhanden.

Wenn die Titration in der Kälte bei 15° vorgenommen wird, so wirken die organischen Stoffe nicht oder kaum schädlich.

7. Salpetersäure. a) Qualitativer Nachweis. α) Der qualitative Nachweis geschieht am besten in folgender Weise: Man stellt sich eine Lösung von Diphenylamin dadurch her, daß man 20 g Diphenylamin in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) löst und diese Lösung mit reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ccm auffüllt. Nach dem Erkalten ist die Lösung für den Gebrauch fertig. Etwa 2 ccm derselben werden in ein kleines, reines Schälchen gegeben und in dasselbe etwa $^1/_2$ ccm des zu prüfenden Wassers tropfenweise zufließen gelassen. ohne umzurühren. Oder man löst einige Körnchen reinen Diphenylamins in einem Porzellanschälchen in 5 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure, läßt langsam 1 ccm des Wassers zufließen und rührt um. Ist Salpetersäure im Wasser enthalten, so bilden sich sofort oder nach kurzer Zeit blaue Streifen oder Strahlen; erscheinen solche nach 2—3 Minuten nicht, so rühre man um, und eine jetzt eintretende Färbung, die nur schwach sein wird, zeigt immer noch Spuren an. Es ist notwendig, dieselbe Reaktion mit salpetersäurefreiem, destilliertem Wasser nebenher zu machen, das man sich herstellt, indem man destilliertes Wasser nochmals mit etwas Kalilauge destilliert.

Noch empfindlicher ist die Abänderung von Cimmino,[1]) nach welcher man in einem Reagensrohre zu 1 ccm des zu untersuchenden Wassers 3—4 Tropfen salzsäurehaltige (5—10 %) Diphenylamin-Schwefelsäure und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure gibt und umschüttelt. Bei Anwesenheit von 1 Teil Salpetersäure in 1000000 Teilen Wasser tritt nach dieser Ausführungsweise noch eine Blaufärbung der Flüssigkeit auf.

β) Statt des Diphenylamins kann man auch etwas Brucin in einem Porzellanschälchen in reiner konzentrierter Schwefelsäure lösen und dazu 1 ccm des zu prüfenden Wassers langsam zufließen lassen. Eine Rotfärbung zeigt die Gegenwart von Salpetersäure an. Die Rotfärbung tritt um so stärker auf, je mehr Salpetersäure vorhanden ist. Auch hier empfiehlt es sich, einen blinden Versuch mit salpetersäurefreiem destilliertem Wasser anzustellen.

Die Gegenwart von salpetriger Säure stört diese Reaktion nicht, dagegen können auch andere Oxydationsmittel, z. B. Chlorate, Hypochlorite und Chromate usw., die Färbung hervorrufen.

γ) Wenn keine salpetrige Säure vorhanden ist, kann man nach Farnsteiner, Buttenberg und Korn (l. c.) auch 5 ccm des auf $^1/_5$ eingedampften filtrierten Wassers bei gewöhnlicher Temperatur mit Ferrosulfat sättigen und mit dieser Lösung in einem Reagensglase etwa 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig überschichten. Bei Gegenwart größerer Mengen Salpetersäure tritt sofort oder nach einiger Zeit, besonders bei mäßigem Umschwenken, an der Berührungsstelle ein roter bis braunschwarzer Ring auf.

δ) Bei Abwesenheit von salpetriger Säure kann man auch etwa 10 ccm Wasser mit Schwefelsäure ansäuern, ein Körnchen Zink und einige Tropfen Jodzinkstärkelösung zusetzen. Bei Anwesenheit von Salpetersäure tritt Blaufärbung auf.

Wird die Reduktion durch Zusatz von nur Zink und Schwefelsäure lange genug fortgesetzt, so geht die Reduktion bis zur Bildung von Ammoniak und kann dieses wie oben S. 808 nachgewiesen werden. Das Eintreten der Reaktion zeigt alsdann, wenn das Wasser frei von Ammoniak war, die Gegenwart von Salpetersäure an.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899, 38, 429.

Da die Prüfungen γ und δ nur bedingungsweise sicher sind, so wird man sich in der Regel der Reaktionen α und β bedienen.

b) Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure geschieht am einfachsten

α) nach dem Verfahren von K. Ulsch. 1 l des zu untersuchenden Wassers wird in einer Schale rasch über freier Flamme bis auf etwa 30 ccm eingedampft. Diese werden in einen Kochkolben von etwa 600 ccm Inhalt gegeben, die Schale noch mehrmals nachgespült, so daß die ganze Menge des Wassers etwa 60—80 ccm beträgt; hiermit verfährt man genau wie mit einer Salpeterlösung nach S. 147 unter b. Wenn das Wasser bestimmbare Mengen Ammoniak enthält, die beim Eindampfen mit den Wasserdämpfen nicht verflüchtigt werden, so müssen diese besonders bestimmt und von der gefundenen Gesamtmenge Ammoniak abgezogen werden.

β) Überführung in Stickoxydgas. Nach Schulze-Tiemann bestimmt man die Salpetersäure im Wasser, indem man dieselbe unter Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür zu Stickoxyd reduziert und das Volumen des letzteren mißt. Zur Ausführung kann der Wagnersche Apparat S. 144 dienen. Tiemann[1]) hat den Apparat Wagners insofern abgeändert, als er anstatt der Trichterröhre eine gebogene Glasröhre anwendet, welche durch Kautschukschlauch mit einer zweiten geraden, in ein Becherglas mit Salzsäure tauchenden Glasröhre verbunden ist. W. Stüber[2]) hat den Tiemannschen Apparat noch weiter verbessert.

100—300 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalimetallkarbonaten in das Kölbchen a (Fig. 22 a, S. 144) gespült. Nitrate gehen in den beim Kochen sich bildenden Niederschlag nicht über; es genügt also, wenn man die Schale einige Male mit wenig heißem, destilliertem Wasser auswäscht.

Man verschließt das Kölbchen mit dem doppelt durchbohrten, mit Trichter- und Gasableitungsöhre versehenen Stöpsel, läßt durch die Trichterröhre etwas destilliertes Wasser laufen und schließt den Hahn der Trichterröhre in der Weise, daß der untere Teil der letzteren bis zum Hahn vollständig mit Wasser gefüllt ist. Alsdann kocht man bei offener Gasableitungsröhre das zu prüfende Wasser in dem Kochkölbchen noch weiter ein und bringt in die Glaswanne d verdünnte Natronlauge, so daß die aus dem Rohre entweichenden Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit streichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei c mit den Fingern zusammen. Sobald durch Kochen die Luft vollständig entfernt worden ist, steigt die Natronlauge schnell in das Vakuum zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man kocht noch weiter das Wasser bis auf etwa 10 ccm ein, bringt sodann eine der Meßröhren über das Ende des Entwickelungsrohres und läßt nun durch den Scheidetrichter etwa 20 ccm einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung, sodann zweimal etwas Salzsäure einfließen, jedoch stets mit der Vorsicht, daß das Trichterrohr nicht vollständig leer läuft. Man kocht so lange weiter, bis sich das Gasvolumen in der Meßröhre nicht mehr vermehrt.

Es kommt zuweilen vor, daß im Verlauf des Versuches die Entwickelung von Stickoxyd nachläßt, obschon die Farbe der Eisenchlorürlösung auf die Anwesenheit noch erheblicher Mengen dieses Gases in dem Zersetzungskolben hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff ist die vollständige Austreibung des Stick-

[1]) Walter-Gärtner, Untersuchung und Beurteilung des Wassers, 1895, 4. Aufl., 154.
[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 10, 329.

oxyds unter allen Umständen ohne Schwierigkeit zu erreichen. Der Kunstgriff besteht darin, daß man die Operation unterbricht, wenn noch spärlich Gas entwickelt wird, indem man bei c einen Quetschhahn anlegt, die Flamme beseitigt und den Kolben kurze Zeit erkalten läßt. Durch Verringerung des Druckes im Innern des Kolbens wird das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxydgas frei und läßt sich dann durch erneutes Kochen leicht in die Meßröhre überführen.

Nach dem vollständigen Übertreiben des Stickoxyds wird die Meßröhre in den hohen Glaszylinder Fig. 22 b, S. 144 gebracht, welcher so weit mit kaltem Wasser, am besten von 15—18°, gefüllt ist, daß sie darin vollständig untergetaucht werden kann.

Nach 15—20 Minuten prüft man die Temperatur des in dem Zylinder befindlichen Wassers mittels eines empfindlichen Thermometers und notiert den Barometerstand. Darauf ergreift man die graduierte Röhre am oberen Ende mit einem Papier- oder Zeugstreifen, um jede Erwärmung derselben durch direkte Berührung mit der Hand zu vermeiden, zieht sie senkrecht so weit aus dem Wasser, daß die Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Röhre genau dasselbe Niveau hat, und liest das Volumen des Gases ab. Dasselbe wird nach folgender Formel auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert:

$$V_1 = \frac{V \cdot (B - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)},$$

wobei V_1 das Volumen bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volumen, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Graden der Zentesimalskala und f die von der letzteren abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die folgende Tabelle gibt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den in Frage kommenden Temperaturen entsprechen:

Temperatur = t	Tension = f	Temperatur = t	Tension = f
10°	9,2 mm	17°	14,4 mm.
11°	9,8 „	18°	15,3 „
12°	10,5 „	19°	16,3 „
13°	11,2 „	20°	17,4 „
14°	11,9 „	21°	18,5 „
15°	12,7 „	22°	19,7 „
16°	13,5 „	23°	20,9 „

Multipliziert man die durch V_1 ausgedrückten Kubikzentimeter Stickoxyd mit 2,413, so erhält man die denselben entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5) für die angewendete Menge Wasser.

Bei diesem Verfahren ist es für das Gelingen des Versuches durchaus notwendig, daß jede Spur von Luft durch Kochen der Flüssigkeit aus dem Apparat verdrängt ist; auch darf die zur Zersetzung angewendete Flüssigkeitsmenge keine zu große sein, da wenig Stickoxyd sonst nur schwer vollständig auszutreiben ist.

Um die Salzsäure luftfrei zu machen, erhitzt man dieselbe vor dem Versuch einige Zeit zum Sieden.

B. Pfyl[1]) hat das Verfahren von Schulze-Tiemann dahin abgeändert, daß er das durch Eisenchlorür und Salzsäure gebildete Stickstoffoxyd, nachdem es unter Luftabschluß in einer Waschflasche durch 15 %-ige Natronlauge gewaschen ist, in ein Absorptionskölbchen mit $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung leitet, von letzterer das

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 10, 101.

Stickstoffoxyd absorbieren läßt und den Überschuß der angewendeten Permanganatlösung durch Mohrsches Eisenoxydulsalz zurücktitriert. Pfyl hat für dieses Verfahren einen besonderen Apparat[1]) angegeben, der vor dem von Schulze-Tiemann angegebenen den Vorzug der bequemeren und sichereren Handhabung hat; auch sollen nach diesem Verfahren noch 0,25 ccm $^{1}/_{80}$ Normal-Kaliumnitrat angezeigt werden, während nach Tiemann 1 ccm $^{1}/_{80}$ N.-Kaliumnitratlösung nicht mehr bestimmbar ist.

C. Böhmer hat in ähnlicher Weise die Oxydation des Stickoxyds durch Chromsäure vorgeschlagen (S. 218).

γ) Kolorimetrische Bestimmung der Salpetersäure nach Noll.[2]) Noll verfährt nach dem Vorgange Lunges und Wincklers zur kolorimetrischen Bestimmung der Salpetersäure wie folgt: 10 ccm Wasser, welche nicht mehr als 0,5 mg Salpetersäure (N_2O_5) enthalten dürfen — also bei höherem Gehalt entsprechend weniger, aber mit destilliertem Wasser auf 10 ccm gebracht — werden in einer etwa 100 ccm fassenden Porzellanschale mit 20 ccm Brucin-Schwefelsäure — 0,5 g kristallisiertes Brucin in 200 ccm reiner Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,840 — versetzt und die Mischung nach etwa $^{1}/_{4}$ Minute, während welcher Zeit umzurühren ist, in einen Hehnerschen Zylinder (vergl. Fig. 301 S. 809), der 70 ccm destilliertes Wasser enthält, gegossen. Gleichzeitig werden 2 bezw. 5 ccm Kaliumnitratlösung, welche genau 0,2 bezw. 0,5 mg Salpetersäure (N_2O_5) — 0,1871 g Kaliumnitrat in 1 l — enthalten, mit 8 bezw. 5 ccm destilliertem Wasser verdünnt und in ebenderselben Weise behandelt. Nach dem Umrühren der Flüssigkeiten mit einem Glasstabe und nach Entweichen der Luftblasen wird die Färbung in beiden Zylindern verglichen und, falls die Stärke der Färbung verschieden ist, von der stärker gefärbten Flüssigkeit so viel abgelassen und mit der gleichen Menge destilliertem Wasser wieder aufgefüllt und umgerührt, bis die Farbenstärke in beiden Zylindern die gleiche ist.

Angenommen, man habe als Vergleichsflüssigkeit 2 ccm Kaliumnitratlösung und 8 ccm destilliertes Wasser angewendet und man habe von dem zu prüfenden Wasser 20 ccm ablassen und wieder mit 20 ccm destilliertem Wasser verdünnen müssen, um Farbengleichheit zu erhalten, so enthalten die 80 ccm Verdünnung (= 8 ccm ursprünglichem Wasser) 0,2 mg N_2O_5 oder $1\ l = \frac{200}{8} = 25$ mg N_2O_5.

Wenn zur Erzielung der Farbengleichheit mehr als 50 ccm abgelassen werden müssen, so ist die Bestimmung unter entsprechender Verdünnung zu wiederholen.

Auch muß die Einwirkungsdauer der Brucin-Schwefelsäure auf die zu vergleichenden salpeterhaltigen Flüssigkeiten genau die gleiche sein.

Ferner darf beim Vermischen des zu untersuchenden Wassers mit konzentrierter Schwefelsäure eine Verfärbung nicht eintreten und dürfen fremde, oxydierende Stoffe nicht vorhanden sein.

Unter Beachtung dieser Umstände liefert das Verfahren von Noll nach den vergleichenden Untersuchungen von Farnsteiner, Buttenberg und Korn (l. c. S. 29) mit dem Verfahren von Schulze-Tiemann gut übereinstimmende Ergebnisse.

δ) Das Indigoverfahren von R. Warington möge als das am wenigsten zuverlässige Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure hier nur erwähnt sein.

[1]) Der Apparat kann von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München (Gabelsbergerstr. No. 76 a) bezogen werden.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 1317.

ε) Das von M. Busch[1]) vorgeschlagene Verfahren, welches auf der Schwerlöslichkeit des Nitrats der synthetisch gewonnenen Base „Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol" beruht, bedarf noch wohl einer weiteren Ausarbeitung.

8. Chlor. 100 ccm Wasser werden mit etwa 1 ccm einer Lösung von neutralem Kaliumchromat versetzt und mit $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung so lange titriert, bis sich durch Ausscheidung von chromsaurem Silber ein rötlicher Niederschlag bildet bezw. die Flüssigkeit eine rötliche Färbung annimmt.

1 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung entspricht dann 0,003545 g Chlor oder 0,00585 g Chlornatrium.

Es ist nicht immer zutreffend, die Menge des gefundenen Chlors auf Chlornatrium zu berechnen, da dasselbe nicht selten auch als Chlormagnesium und Chlorcalcium im Wasser enthalten sein kann.

Enthält ein Wasser freie Mineralsäuren, welche die Bildung des chromsauren Silbers verhindern, so muß das Chlor entweder titrimetrisch nach dem Verfahren von Volhard oder gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Bei geringen Mengen Chlor in einem Wasser (unter 10 mg in 1 l) werden zweckmäßig 500 ccm mit Salpetersäure angesäuert, sofort mit Silbernitrat versetzt und so lange erwärmt, bis sich das Chlorsilber flockig abgeschieden hat. Die Wägung des Chlorsilbers geschieht am besten nach der Reduktion im Wasserstoffstrome als metallisches Silber (1 g Ag = 0,3284 g Cl).

Enthält ein Wasser viel organische Stoffe, so müssen diese unter Umständen vorher zerstört werden (vergl. hierüber unter folgendem Abschnitt „Schmutzwasser").

9. Schwefelsäure. 200 ccm Wasser werden mit etwas Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und dazu etwa 10—20 ccm ebenfalls zum Kochen erhitzte Chlorbaryumlösung gefügt.

Nachdem das Kochen noch einige Minuten fortgesetzt wurde, läßt man den Niederschlag an einem warmen Orte, etwa auf dem Wasserbade, absitzen und filtriert durch ein aschenfreies Filter. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryums wird durch Multiplikation mit 0,3429 die Menge der Schwefelsäure gefunden.

Hat man vor der Fällung mit Chlorbaryum die Kieselsäure abgeschieden, so muß der Rückstand wegen der Schwerlöslichkeit des Calciumsulfats genügend mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden.

10. Kohlensäure. a) Nachweis und Bestimmung von freier Kohlensäure. Zur qualitativen Prüfung auf freie Kohlensäure löst man 1 Teil Rosolsäure in 500 Teilen 80%-igem Weingeist, versetzt mit etwas Ätzbaryt oder Natronlauge bis zur beginnenden rötlichen Färbung und verwendet von dieser Lösung etwa $^1/_2$ ccm auf 50 ccm des zu prüfenden Wassers. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure wird die Flüssigkeit gelblich, bei Gegenwart von nur doppelkohlensauren Salzen bleibt sie rot.

Auch kann man zur Kontrolle durch Alkali eben rotgefärbte Phenolphthaleinlösung verwenden, welche durch Wasser mit dem geringsten Gehalt an freier Kohlensäure entfärbt wird.

Es empfiehlt sich unter allen Umständen, Wasser, welches keine freie Kohlensäure enthält, zum Vergleich in derselben Weise zu behandeln.

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, 9, 464.

Zur quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure pipettiert H. Trillich[1]) 100 ccm Wasser in ein Erlenmeyer-Kölbchen, setzt 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert nun über weißem Papier mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, bis die Flüssigkeit deutlich rot bleibt. Der Versuch ist zu wiederholen, indem man die erst ermittelte Laugenmenge nahezu auf einmal zusetzt und dann unter Umschütteln fertig titriert. $NaOH + CO_2 = NaHCO_3$.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 4,4 mg Kohlensäure.

b) Bestimmung der halbgebundenen und freien Kohlensäure zusammen. Man verfährt nach dem v. Pettenkoferschen Verfahren in der von Trillich[1]) angegebenen Abänderung, indem man die freie + halbgebundene Kohlensäure mit Barythydrat ausfällt, worauf man den Überschuß an Barythydrat zurücktitriert.

Man benötigt:

1. Barytwasser von der Zusammensetzung desjenigen zur Kohlensäurebestimmung in der Luft (3,5 g in 1 l gelöst und absitzen gelassen),
2. Baryumchloridlösung 1 : 10, ganz neutral,
3. Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mg Kohlensäure entspricht. Man verdünnt 7 ccm Salzsäure von 1,124 spezifischem Gewicht auf 1 l Wasser so, daß 22 ccm der Säure 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge neutralisieren,
4. die Indikatorlösungen von Phenolphthalein, Cochenille oder Methylorange.

Man bringt in ein Absetzglas von 200 ccm Inhalt, das mit Kautschukstopfen verschließbar ist, mittels Pipetten:

100 ccm Wasser,
45 ccm Barytwasser,
5 ccm Baryumchloridlösung,

im ganzen also 150 ccm, schüttelt gut durch und läßt 12 Stunden ruhig stehen.

Durch den Zusatz des Barytwassers wird:

a) die im Wasser enthaltene freie und halbgebundene Kohlensäure zu unlöslichem Baryumkarbonat gebunden;
b) das im Wasser mittels halbgebundener Kohlensäure gelöste Calciumkarbonat seines Lösungsmittels (durch den Vorgang a) beraubt und daher ebenfalls unlöslich;
c) im Wasser enthaltenes Alkalikarbonat mit dem Baryumchlorid in Alkalichlorid und unlösliches Baryumkarbonat umgesetzt;
d) alle im Wasser enthaltene Magnesia als Magnesiumhydroxyd gefällt, einschließlich des Magnesiumkarbonates, das sich mit dem Baryumchlorid umsetzt in unlösliches Baryumkarbonat und lösliches Magnesiumchlorid, das sofort wieder als Magnesiumhydroxyd gefällt wird;
e) alle Schwefelsäure an Baryt gebunden und an dessen Stelle die äquivalente Menge der mit Schwefelsäure verbundenen Basen treten.

Während des Absitzens stellt man den Titer des Barytwassers fest, indem man

100 ccm destilliertes kohlensäurefreies (ausgekochtes) Wasser,
45 ccm Barytwasser,
5 ccm Baryumchloridlösung

gut mischt, hiervon mit einer Pipette 50 ccm = $^1/_3$ der Gesamtflüssigkeit entnimmt, in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und aus einer

[1]) H. Trillich, Die Münchener Hochquellenleitung aus dem Mangfallthale. München, M. Riegersche Univ.-Buchhandlung, 1890, II. Teil, 63 u. f., und Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. München 1892, 116.

Bürette so lange Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mg Kohlensäure entspricht, zufließen läßt, bis die rote Flüssigkeit eben farblos ist.

Nach 12 Stunden ist der Niederschlag im Glase ganz kristallinisch geworden; man entnimmt nun mittels einer Pipette 50 ccm, ohne den Niederschlag aufzurütteln, und titriert in gleicher, oben beschriebener Weise mit Salzsäure. Die Differenz im Salzsäureverbrauch drückt diejenige Menge Baryt aus, welche

a) zur Fällung der freien und halbgebundenen Kohlensäure,

b) zur Fällung der Magnesia

verbraucht wurde. Man hat daher die Magnesia im Wasser gewichtsanalytisch zu bestimmen und durch Multiplikation mit $^{44}/_{40} = 1{,}1$ auf Kohlensäure umzurechnen.

Wurden z. B. für 50 ccm der gemischten Lösung bei der

Titerstellung. . . . a ccm Salzsäure, bei der

Titration des Wassers b ccm Salzsäure verbraucht

und ist der Magnesiagehalt des Wassers m mg in 100 ccm, so enthält 1 l Wasser $(3 \times [a - b] - 1{,}1 \times m) \times 10$ mg freie und halbgebundene Kohlensäure.

Beispiel: Enthält ein Wasser in 100 ccm 3,3 mg Magnesia (MgO) = m; 50 ccm der gemischten Lösung brauchten

zur Titerstellung a 12,7 ccm Salzsäure (1 ccm = 1 mg Kohlensäure),

„ Titration b 7,0 ccm Salzsäure.

Dann enthält 1 l Wasser

$$(3 \times [12{,}7 - 7{,}0] - 1{,}1 \times 3{,}3) \times 10 \text{ mg} = (3 \times 5{,}7 - 3{,}63) \times 10 = 134{,}7 \text{ mg}$$

freie + halbgebundene Kohlensäure.

c) Bestimmung der Gesamtkohlensäure. Nach Entnahme von 50 ccm sind im Absetzglase noch 100 ccm und der Niederschlag enthalten. Man titriert nun den gesamten Rest mit Salzsäure, zieht von dem Gesamtsäureverbrauch den für die 100 ccm Flüssigkeit ab, der aus der Bestimmung der freien + halbgebundenen Kohlensäure bekannt ist, und erfährt so den Säureverbrauch für den gesamten Niederschlag, der alle Kohlensäure und alle Magnesia enthält.

Man übersättigt stark mit der titrierten Salzsäure, z. B. 100 ccm, stellt die Flasche in warmes Wasser, dann in heißes, damit alle Kohlensäure entweicht, setzt Cochenilletinktur zu und titriert mit $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge die saure, gelbe Flüssigkeit, bis sie eben alkalisch, d. h. rot wird.

Würden zur Neutralisation von 100 ccm Lösung + Niederschlag d ccm Salzsäure gebraucht, so braucht man für den Niederschlag allein d — 2 b ccm Salzsäure und 1 l Wasser enthält dann $([d - 2\,b] - 1{,}1 \times m) \times 10$ mg Gesamtkohlensäure, z. B. 100 ccm Flüssigkeit + Niederschlag erforderten 43,3 ccm Salzsäure (d). 1 l Wasser enthält dann $([43{,}3 - 2 \times 7{,}0] - 1{,}1 \times 3{,}3) \times 10 \text{ mg} = (29{,}3 - 3{,}63) \times 10 = 256{,}7$ mg Gesamtkohlensäure.

Man kann die Gesamtkohlensäure, also die freie, halbgebundene und an Basen gebundene Kohlensäure auch in der Weise bestimmen, daß man dem zu untersuchenden Wasser in hinreichender Menge vollkommen klares Kalkwasser zusetzt, nach mindestens 24-stündigem Absitzen den entstandenen Niederschlag sammelt und aus ihnen mittels Salzsäure die Kohlensäure wieder frei macht, um sie in einem Liebigschen oder Geißlerschen Kaliapparat (über Anordnung des Apparates siehe unten) aufzufangen und zu wägen. Enthält ein Wasser Alkalikarbonate, so setzt man zweckmäßig etwas Calciumchlorid hinzu. Bei reinen Wässern, d. h. bei solchen, die keine kalkhaltigen Schwebestoffe enthalten, kann man den Niederschlag von Calciumkarbonat abfiltrieren, schnell mit kochendem Wasser auswaschen, in Essigsäure lösen, die essigsaure Lösung mit oxalsaurem Ammon fällen und aus der gewogenen Menge von Kalk (CaO) durch Multiplikation mit 0,7843 die Kohlensäure berechnen.

Am besten verfährt man jedoch in folgender Weise: 250 ccm des zu untersuchenden und in einen $^1/_2$ l-Kochkolben gebrachten Wassers werden mit 250 ccm[1]) gesättigtem und filtriertem Kalkwasser, dem man etwas Calciumchlorid zugesetzt hat, versetzt. Das gesättigte Kalkwasser stellt man so her, daß man reinen, gebrannten Kalk auf dem Wasserbade löscht und die Kalkmilch mit kaltem Wasser verdünnt, so daß noch ungelöstes Calciumhydroxyd zurückbleibt. Dieses Kalkwasser filtriert man durch ein Faltenfilter direkt in den 500 ccm-Kolben bis zur Marke. Nach öfterem Umschütteln läßt man stehen, bis der anfänglich flockige Niederschlag sich körnig abgeschieden hat, filtriert dann rasch durch ein Faltenfilter, gibt dieses, ohne auszuwaschen, in den Kolben zurück und schaltet letzteren in den vorher bis auf den Kolben zusammengestellten Kohlensäurebestimmungsapparat ein. Durch Zugabe von Salzsäure wird die Kohlensäure frei gemacht, in einem Liebigschen Kaliapparat aufgefangen und gewogen.

Anmerkung. Den Apparat zur Kohlensäurebestimmung stellt man sich in derselben Weise wie bei einer Elementaranalyse zusammen. Der Kolben, in welchem die Zersetzung des Calciumkarbonats stattfindet, trägt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In der einen Bohrung steckt ein kugelförmiges Trichterrohr für die Salzsäure. Letzteres ist wieder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen verschlossen und dieses mittels Gummischlauches mit einem Kaliapparat in Verbindung gesetzt, um beim Durchleiten von Luft die Kohlensäure der letzteren zu absorbieren. In der zweiten Bohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an welches sich U-Röhren: 1. mit wenig Chlorcalcium, bloß im Bug, 2. ganz mit Chlorcalcium gefüllt, 3. mit Kupfervitriolbimsstein, 4. wieder mit Chlorcalcium gefüllt, anschließen. Röhrchen 1 hält die sich beim Versuch entwickelnden und sich wieder verdichtenden Wasserdämpfe zurück, 2 und 4 absorbieren noch die letzten Reste Wasser, 3 hält etwa entbundenes Salzsäuregas zurück. Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt. Kupfervitriolbimsstein bereitet man, indem man Bimssteinstückchen in einer konzentrierten Kupfersulfatlösung bis zum völligen Austreiben der Luft kocht, dann trocknet und schließlich bis zur Entwässerung des aufgesogenen Kupfervitriols erhitzt.

An U-Röhre 4 schließt sich der zum Auffangen der zu bestimmenden Kohlensäure dienende Kaliapparat (Kalilauge 1 : 1) und an diesen eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, welche mit einem Aspirator in Verbindung steht.

11. Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff kommt in einem Brunnenwasser wohl nur sehr selten und nur dann vor, wenn es entweder aus gipshaltigen Erdschichten, in denen sich Reduktionsvorgänge vollziehen, stammt, oder wenn es eine sehr starke direkte Verunreinigung durch Fäkalstoffe oder sonstige schwefelwasserstoffhaltige Abwässer, wie Hefenwasser usw., erfahren hat.

Über die qualitative und quantitative Bestimmung desselben vergl. den folgenden Abschnitt: „Untersuchung von Schmutzwasser".

12. Phosphorsäure. Noch seltener wie Schwefelwasserstoff findet sich Phosphorsäure in einem Wasser; ihr Vorkommen deutet wohl stets auf eine besondere Verunreinigung des Wassers durch Abgänge aus menschlichen Wohnungen oder durch sonstige phosphorsäurehaltige Abwässer hin. Über die Bestimmung derselben vergl. den folgenden Abschnitt: „Untersuchung von Schmutzwasser".

13. Kieselsäure. Gelöste Silikate kommen fast in jedem Wasser, aber durchweg nur in Spuren oder nur in sehr geringen Mengen vor. Trübe Wässer enthalten mitunter freie aufgeschlämmte Kieselsäure oder Kieselsäure in Form von Ton. Letztere werden filtriert und von dem Filtrat oder von dem natürlichen Wasser

[1]) Wenn ein Wasser, z. B. ein Mineralwasser, sehr viel Kohlensäure enthält, muß man weniger Wasser und mehr Kalkwasser anwenden. Unter allen Umständen empfiehlt es sich, durch Zusatz von weiteren Mengen klarem Kalkwasser zum Filtrat zu prüfen, ob keine Fällung mehr entsteht.

direkt 1—2 l mit Salzsäure in einer Platinschale oder gut glasierten Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Den Rückstand durchfeuchtet man nochmals mit Salzsäure, trocknet auf dem Wasserbade, zuletzt entweder im Luft- oder auf dem Sandbade aus, nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtriert und wägt den unlöslichen Rückstand als gelöste Kieselsäure.

Läßt sich der Rückstand in der Porzellanschale durch Reiben mit einem Gummiwischer nicht quantitativ von den Wandungen entfernen, so erwärmt man kurze Zeit mit verdünnter, chemisch reiner Kalilauge und scheidet durch Eindampfen mit Salzsäure — jetzt in einer Platinschale — die Kieselsäure aus der Lösung wieder ab.

14. Eisen und Tonerde. a) Gewichtsanalytische Bestimmung. Enthält das Wasser etwa größere Mengen von humussaurem Eisen (oder Tonerde), was leicht schon an der Farbe oder an dem Geschmack des Wassers erkennbar ist, so dampft man eine größere Menge Wasser, etwa $^1/_2$ oder 1 l mit etwas Salzsäure unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums auf etwa 100 ccm ein, fügt Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eben schwach alkalisch ist, und erhitzt so lange zum Kochen, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrnehmbar ist. Den Niederschlag filtriert man durch ein aschenfreies Filter, wäscht heiß aus, trocknet, glüht und wägt ihn als Eisenoxyd + Tonerde. Sollen beide getrennt bestimmt werden, so verfährt man nach S. 19 bezw. 24.

b) Kolorimetrische Bestimmung des Eisens. Wenn ein Wasser nur geringe Mengen Eisen in Form von Oxydul oder Oxyd enthält, die aber doch für seine Beurteilung z. B. für Färbereien oder Bleichereien, oder für die Beurteilung der Wirkung eines Filters bei Reinigung eines stark eisenhaltigen Grundwassers von Belang sind, so würden zur quantitativen Gewichts- oder titrimetrischen Bestimmung des Eisens größere Mengen des Wassers zu verdampfen sein, wobei durch Aufnahme von Eisen aus Gefässen oder dem Staube der Laboratoriumsluft leicht Fehler entstehen können, die im Verhältnis zu der wirklich vorhandenen Menge Eisen zu groß sein würden.[1])

In diesem Falle bedient man sich zweckmäßig der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens mittels Rhodanammoniums oder Ferrocyankaliums.

Ich habe in derselben Weise, wie für die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks und der salpetrigen Säure, so auch für die des Eisens mittels Rhodanammoniums eine feste Farbenskala (Kolorimeter) mit Farbentönen für 6 verschiedene Gehalte des Wassers an Eisen herstellen lassen, auf welchem Kolorimeter die einzelnen Farbenstreifen folgenden Gehalt anzeigen und in folgender Weise erhalten wurden:

Farbenton	Eisenalaunlösung[2]) zu je 100 ccm mit Wasser verdünnt	Gehalt für 100 ccm: Eisen Fe	Eisenoxydul FeO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Zusatz
1	1,0 ccm	0,10 mg	0,129 mg	0,143 mg	2—3 ccm Rhodanammonlösung[3]) (1 : 10) und 1 ccm konz. Salzsäure.
2	2,0 „	0,20 „	0,258 „	0,285 „	
3	4,0 „	0,40 „	0,514 „	0,571 „	
4	6,0 „	0,60 „	0,771 „	0,857 „	
5	9,0 „	0,90 „	1,157 „	1,286 „	
6	15,0 „	1,50 „	1,928 „	2,143 „	

[1]) v. Feilitsch (Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1904, 47, 502) scheidet geringe Mengen Eisenoxyd dadurch aus dem Wasser ab, daß er eine größere Menge desselben durch eine 5 cm hohe Schicht von völlig eisenfreier Watte in einem Allihnschen Röhrchen (S. 229) filtriert.

[2]) Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von Eisenalaun oder Kaliumferrisulfat $[Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24 H_2O]$, die in 1 ccm 0,1 mg Eisen enthält und dadurch erhalten wird, daß man 0,898 g dieses reinen, durch Pressen zwischen Fließpapier von hygroskopischem Wasser befreiten hellvioletten Salzes unter Zusatz von wenig Salzsäure mit Wasser zu 1 l löst.

[3]) Das Rhodanammonium muß rein sein und, mit verdünnter Salzsäure versetzt, klar bleiben.

Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens in einem Wasser wird ein bestimmtes Volumen (etwa 200 oder 500 ccm desselben) mit einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm konzentrierter eisenfreier Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in einer eisenfreien Porzellanschale einige Zeit, bis alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist, gekocht, unter Bedecken der Schale und unter Abhaltung des Luftstaubes erkalten gelassen, dann je nach dem Eisengehalte des Wassers auf das angewendete Volumen (also 200 oder 500 ccm) oder die Hälfte mit destilliertem Wasser aufgefüllt, hiervon 100 ccm in obiger Weise mit 2—3 ccm Rhodanammonlösung und 1 ccm konzentrierter eisenfreier Salzsäure versetzt und die entstandene Färbung mit den Farbentönen des Kolorimeters verglichen. Hat man das gekochte und eingedunstete Wasser nur auf die Hälfte verdünnt, so müssen die am Kolorimeter angegebenen Gehaltszahlen mit 2 multipliziert werden usw. Die Gehaltszahlen am Kolorimeter bedeuten Milligramm Eisen (Fe) für 100 ccm; durch Multiplikation derselben mit $^9/_7$ erhält man Eisenoxydul (FeO), durch Multiplikation mit $^{10}/_7$ erhält man Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Bezüglich der Anwendung des Kolorimeters und der Kontrolle der Farbentöne durch Verdünnung des zu untersuchenden Wassers gilt dasselbe wie bei dem Kolorimeter für Ammoniak und salpetrige Säure. Muß eine mehr als 10-fache Verdünnung des zu untersuchenden Wassers vorgenommen werden, um eine der höchsten Farbentöne der Skala zu erhalten, so empfiehlt es sich, die Bestimmung des Eisens im Wasser nach Eindunsten einer größeren Menge ($^1/_2$—1 l) entweder maß- oder gewichtsanalytisch in bekannter Weise auszuführen.

E. v. Raumer[1]) schlägt zur Bestimmung geringer Mengen Eisen in einem Wasser vor, etwa 10—12 l in eisenfreien Porzellenschalen bis auf etwa 250 ccm einzudunsten, dann unter Zusatz von einigen Kristallen von Kaliumbisulfat in einer Platinschale zur Trockne zu verdampfen, den Trockenrückstand zu glühen, mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufzulösen, in einem Kölbchen mit einigen Körnchen reinsten Zinks zu reduzieren und das Eisen wie üblich mit Kaliumpermanganat zu titrieren.

15. Mangan. Wie Eisen, so bewirkt auch Mangan selbst in geringsten Mengen nicht selten das Auftreten von Pilzen in Wasser (nämlich von Crenothrix manganifera zum Unterschiede von Cr. polyspora, die durch Eisen begünstigt werden soll[2])). A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft[3]) empfehlen zur Bestimmung kleinster Mengen Mangan im Wasser das zuerst von v. Knorre[4]) vorgeschlagene Verfahren der Überführung des Mangans in Superoxyd durch Ammoniumpersulfat. 5—10 l Wasser werden unter Zusatz von etwa 5 ccm Schwefelsäure wie vorstehend bei Bestimmung des Eisens nach v. Raumer eingedampft, der Rückstand mit einigen Körnchen Kaliumbisulfat geglüht, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 150 ccm verdünnt, mit 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und 10 ccm Ammoniumpersulfatlösung 20 Minuten gekocht, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd nach dem Abkühlen durch Zusatz von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd, dessen Titer zu einer Kaliumpermanganatlösung vorher festgestellt ist, gelöst und der Überschuß an zugesetztem Wasserstoffsuperoxyd durch die Permanganatlösung zurücktitriert. Letztere wird auf Eisen eingestellt; entspricht 1 ccm derselben 5,61 mg Eisen (Fe), so ist nach dem Ansatz: Eisen-Titer $\times \frac{55}{112} = 5{,}61 \times 0{,}491$ der Mangan-Titer = 2,7545 mg Mangan.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1903, **42**, 590.

[2]) Vergl. C. A. Neufeld, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 478.

[3]) Ebenda 1904, **7**, 215 und 1905, **9**, 529.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 905.

Die Stärke des Wasserstoffsuperoxyds soll so gewählt werden, daß der Titer annähernd mit dem der Permanganatlösung übereinstimmt.

16. Kalk und Magnesia. Das Filtrat von der Fällung des Eisens und der Tonerde oder, wenn der Abdampfrückstand beträchtlich ist, neue 200 ccm Wasser werden mit 10 ccm Salzsäure angesäuert und wie oben von Eisen und Tonerde befreit, das Filtrat wieder zum beginnenden Kochen erhitzt, nach Zusatz von Ammoniak mit oxalsaurem Ammon versetzt, noch einige Zeit im Kochen erhalten und der Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen gelassen. Nach einigen Stunden filtriert man das oxalsaure Calcium ab, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, verascht, glüht 10 Minuten im Gebläse, bis alles oxalsaure Calcium in Calciumoxyd übergeführt ist, und wägt letzteres.

Das Filtrat vom Kalk dampft man, falls die Flüssigkeit durch das öftere Auswaschen sich stark vermehrt hat, etwas ein, läßt erkalten und fügt phosphorsaures Natrium und Ammoniak hinzu. Nach längerem, energischem Umrühren, eventuellem Reiben mit dem Glasstab an den Wandungen des Glases entsteht meist ein körnig kristallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium, welcher, nachdem er mehrere Stunden gestanden und sich vollständig abgesetzt hat, durch ein tunlichst aschenfreies Filter filtriert, getrocknet, im Platintiegel verascht, auf dem Gebläse geglüht und nach dem Erkalten als pyrophosphorsaures Magnesium, $Mg_2P_2O_7$, gewogen wird. Das gefundene Gewicht, mit 0,3624 multipliziert, ergibt die entsprechende Menge Magnesiumoxyd.

Ein anderes sehr einfaches Verfahren, den Kalk für sich zu bestimmen, ist folgendes:

100 ccm Wasser werden mit 25 ccm (bei sehr harten Wässern mit 50 ccm) $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung (6,3 g kristallisierte Oxalsäure in 1 l) und mit etwas Ammoniak versetzt, darauf zum Kochen erhitzt. Nach vollständigem Erkalten spült man das Ganze in ein 200 ccm-Meßkölbchen (der Niederschlag braucht nicht ganz mit übergespült zu werden), füllt genau auf 200 ccm auf und filtriert durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas, indem man das anfangs trüb durchlaufende Filtrat zurückgibt. 100 ccm des Filtrates werden sodann wieder erwärmt und mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung titriert, bis die Flüssigkeit schwach rot erscheint. Man zieht die verbrauchten Kubikzentimeter Chamäleonlösung von 25 oder 50 ab, multipliziert den Rest mit 2 und sodann diese Zahl mit 0,0028 und 10, um so die in 1 l Wasser enthaltene Menge Kalk (CaO) zu erfahren.

17. Kali, Natron (Natriumkarbonat). Zur Bestimmung von Kali und Natron dampft man je nach der vorhandenen Menge mehr oder weniger Wasser — mindestens 0,5 g Trockenrückstand entsprechend — ein und verfährt nach Ausfällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum nach S. 29 oder unter Zusatz von Barythydrat nach S. 204.

Wenn ein Wasser nach längerem Stehen deutlich alkalisch reagiert oder nach dem Eindampfen deutliche alkalische Reaktion auf Kurkumapapier zeigt, so ist kohlensaures Natrium — kohlensaures Kalium wohl kaum — in demselben vorhanden.

Zur quantitativen Bestimmung des kohlensauren Natriums werden je nach dem Ausfall der Reaktion ein oder mehr Liter Wasser in einer gut glasierten Porzellanschale — oder besser in einer großen Platinschale — auf einen kleinen Rest eingedampft und die Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtriert. Nach dem Auswaschen von Schale und Filter mit ausgekochtem, destilliertem Wasser wird das Filtrat mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert [1 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure = 0,005305 g kohlensaurem Natrium (Na_2CO_3)].

In der titrierten Flüssigkeit bestimmt man die etwa vorhandene Menge Magnesia, zieht die der letzteren entsprechende Säuremenge von dem gesamten Säureverbrauch ab und berechnet aus dem Unterschiede den Gehalt an kohlensaurem Natrium (0,002018 g $MgO = 1$ ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure).

18. Blei, Kupfer und Zink. Blei, Kupfer und Zink können aus den Leitungsröhren, letztere beiden auch aus dem Boden durch Verunreinigung desselben mit Kupfer- und Zinksalzen in ein Wasser gelangen und in einer größeren Menge eingedampften Wassers nach S. 42 bezw. 203 quantitativ bestimmt werden. In vielen Fällen wird man sich bloß mit dem qualitativen Nachweis begnügen müssen.

Kleine Mengen Kupfer lassen sich, wie S. 694 angegeben ist, kolorimetrisch bestimmen. Die kolorimetrische Bestimmung des Bleies mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung (Natronlauge) und des Zinks mit Ferrocyankalium ist weniger genau.

Anmerkung. Die bleilösende Wirkung eines Wassers hängt vorwiegend von der gleichzeitigen Anwendung von Sauerstoff und freier Kohlensäure ab. Zur direkten Prüfung eines Wassers auf seine bleilösende Eigenschaft empfiehlt Ružička[1]) 11,5 cm lange Bleirinnen, die durch Aufschneiden einer 2 cm dicken Bleiröhre hergestellt und nach Reinigung mit Salpetersäure und Wasser in das betreffende Wasser eingehängt werden. Die Bleirinnen werden in das Wasser, welches bis zum Rande in Zylinder mit Glasstöpsel gefüllt ist, gehängt; die Zylinder werden wieder geschlossen und in einem Kasten im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt.

19. Härte. Die Härte eines Wassers hängt ab von dem Gehalte desselben an Kalk- und Magnesiasalzen. Will man dieselben nicht genau nach den oben beschriebenen Verfahren bestimmen, so kann man sich des einfachen Verfahrens der sog. Härtebestimmung bedienen, z. B. wenn es sich um die Beurteilung eines Wassers zum Zwecke der Kesselspeisung oder zu anderen technischen Zwecken handelt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß man dem zu untersuchenden Wasser Seifenlösung zusetzt, wodurch die fettsauren Alkalien sich mit den gelösten Kalk- und Magnesiasalzen zu unlöslichen fettsauren Kalk- und Magnesiasalzen und in die entsprechenden Salze der Alkalien umsetzen. Das Ende der Reaktion, also der Überschuß an Seifenlösung, wird an dem beim Schütteln erzeugten und dann bleibenden Schaum erkannt.

Es ist bekannt, daß hartes Wasser durch Kochen weicher wird bezw. daß sich durch das Kochen Kalk- und Magnesiasalze und zwar nur die als doppeltkohlensaure Salze gelöst gewesenen abscheiden. Die Härte des ungekochten Wassers nennt man Gesamthärte, die durch Kochen abgeschiedenen Salze machen die vorübergehende oder temporäre Härte aus und die noch gelöst bleibenden Kalk- und Magnesiasalze (die Sulfate, Nitrate und Chloride derselben) bilden die bleibende oder permanente Härte.

a) Verfahren von Clark.

α) Bestimmung der Gesamthärte. Zunächst wird die zu benutzende Seifenlösung auf die Lösung eines Kalksalzes und zwar am besten auf eine Gipslösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Diese bereitet man wie folgt:

Man stellt eine entweder bei genau 14° oder eine bei genau 20° gesättigte Gipslösung her. Nimmt man von der ersteren 145 ccm oder von der letzteren 142 ccm und füllt diese mit destilliertem Wasser auf 1 l, so enthalten 100 ccm dieser Lösung genau so viel Gips, als 0,012 g $CaO = 12$ Härtegraden entsprechen. Die Seifenlösung soll so hergestellt werden, daß genau 45 ccm derselben 100 ccm

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 518.

der genannten Gipslösung, also 12 Härtegraden entsprechen. Über die Bereitung der Seifenlösung vergl. unter Darstellung von Lösungen No. 26a am Schluß.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende:

100 ccm des zu untersuchenden Wassers — oder wenn vorauszusetzen, daß das Wasser hart ist, 10 ccm desselben — bringt man in ein Stöpselglas von 200 ccm Inhalt, bei Verwendung von 10 ccm hartem Wasser füllt man mit destilliertem Wasser bis zu einer bei 100 ccm angebrachten Marke auf. Zu diesen 100 ccm läßt man anfangs reichlich, später nur je 1 ccm oder 1/2 ccm, zuletzt nur tropfenweise von der Seifenlösung zufließen, bis nach kräftigem Schütteln (von oben nach unten) ein dichter zarter Schaum entsteht, welcher sich, ohne wieder zusammenzusinken, mindestens 5 Minuten lang wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Der Verbrauch an Seifenlösung soll 45 ccm nicht übersteigen und sich annähernd bei dieser Zahl halten. Hat man daher zu der Verdünnung eines als hart vermuteten Wassers weniger Seifenlösung verbraucht, so nimmt man nach diesem Vorversuch statt 10 ccm etwa 20, 25 oder 50 ccm Wasser und verdünnt dieselben mit der entsprechenden Menge destillierten Wassers auf 100 ccm, so daß annähernd 45 ccm Seifenlösung verbraucht werden. Die Anzahl der Kubikzentimeter Seifenlösung wird sodann mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert und die entsprechenden Härtegrade aus nachstehender Tabelle festgestellt.

β) Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte. 300 oder 500 ccm Wasser werden in einem geräumigen Kolben mindestens 1/2 Stunde lang im Sieden erhalten, wobei das verdampfende Wasser öfters durch destilliertes ersetzt wird. Nach dem Erkalten bringt man das gekochte Wasser in einen 300 oder 500 ccm fassenden Meßkolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gehörig um und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates (bezw. 50 ccm zu 100 ccm verdünnt) titriert man wie oben mit der Seifenlösung.

Die in der Tabelle (S. 827) angegebenen Härtegrade sind deutsche und geben ebensoviel Teile Calciumoxyd in 100000 Teilen Wasser an. In Frankreich versteht man unter Härtegraden Einheiten Calciumkarbonat in 100000 Teilen Wasser; die französischen Härtegrade lassen sich daher durch Multiplikation mit 0,56 in deutsche umrechnen.

(Siehe Tabelle S. 827.)

b) Verfahren von Bourtoon und Boudet.

Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem ersteren dadurch, daß dabei eine konzentriertere Seifenlösung und ein Normalvolumen von nur 40 ccm Wasser zur Anwendung gelangt.

Über Darstellung der Seifenlösung vergl. No. 26b unter „Darstellung von Lösungen“ am Schluß.

Behufs Bestimmung der Gesamthärte mißt man mit einer Pipette 40 ccm des Wassers ab und läßt sie in ein zylindrisches, mit Stöpsel versehenes Glasgefäß von 60—80 ccm Inhalt fließen, welches bei 40 ccm mit einer Marke versehen ist. Von einem Wasser, welches mehr als 30 französische = 16,8 deutsche Härtegrade besitzt, wendet man nur 10—20 ccm an, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und multipliziert mit 4 oder 2, je nach dem Verdünnungsgrad.

Die Seifenlösung wird durch eine Tropfbürette (Hydrotimeter) zugegeben, bei der der Raum von 2,4 ccm in 23 gleiche Teile, sogen. Grade, geteilt ist; die Gradteilung geht bis 32 nach unten fort.

ccm Seifenlösung	Härtegrade	Differenz	ccm Seifenlösung	Härtegrade	Differenz
1,4	0	—	24	5,87	0,27
2	0,15	0,15	25	6.15	0,28
3	0,40	0,25	26	6,43	0,28
4	0,65	0,25	27	6,71	0,28
5	0,90	0,25	28	6,99	0.28
6	1,15	0,25	29	7,27	0,28
7	1,40	0,25	30	7.55	0,28
8	1,65	0,25	31	7,83	0,28
9	1,90	0,26	32	8,12	0,29
10	2,16	0,26	33	8,41	0,29
11	2,42	0,26	34	8,70	0,29
12	2,68	0,26	35	8,99	0,29
13	2,94	0,26	36	9,28	0,29
14	3,20	0,26	37	9,57	0,29
15	3,46	0,26	38	9,87	0,30
16	3,72	0,26	39	10,17	0,30
17	3,98	0,27	40	10,47	0,30
18	4,25	0,27	41	10,77	0,30
19	4,52	0,27	42	11,07	0,30
20	4,79	0,27	43	11,38	0,31
21	5,06	0,27	44	11,69	0,31
22	5,33	0,27	45	12,00	0,31
23	5,60	0,27			

Die Seifenlösung ist so eingestellt, daß davon genau 23 Grade genügen, um 8,8 mg durch Kohlensäure in Lösung gehaltenes Calciumkarbonat oder eine diesem äquivalente Menge eines anderen neutralen Erdalkalisalzes (z. B. Magnesiumkarbonat) in 40 ccm Wasser zu zersetzen und gleichzeitig den Schaum zu erzeugen. Für die Schaumbildung in 40 ccm destilliertem Wasser ist 1° Seifenlösung erforderlich, welcher bei jedem Versuch in Abzug zu bringen ist.

8,8 mg Calciumkarbonat in 40 ccm Wasser sind aber $= \frac{8.8 \times 100}{40} = 22$ mg dieses Salzes in 100 ccm, d. h. 22° Seifenlösung zeigen 22 mg Calciumkarbonat in 100 ccm bezw. 100 g Wasser an, oder 1° Seifenlösung entspricht 1 Teil Calciumkarbonat in 100000 Teilen Wasser (= einem französischem Härtegrade).

Die bleibende Härte wird mit derselben Seifenlösung in dem wie unter a β ausgekochten und filtrierten Wasser bestimmt.

Wilson sucht die Unregelmäßigkeiten bei der Umsetzung der die Härte des Wassers bedingenden Salze mit der Seifenlösung dadurch zu umgehen, daß er auf 100 ccm des Wassers 4 ccm gesättigte Natriumkarbonatlösung zusetzt.

Man kann die Härtegrade auch aus dem gefundenen Kalk- und Magnesiagehalt berechnen, indem man die Magnesia durch Multiplikation mit 1,4 auf den Kalkwert umrechnet, zu dem Kalkgehalt addiert und jeden Teil Gesamtkalk für 100000 Teile Wasser oder 1 mg für 100 ccm Wasser = 1 Härtegrad setzt, oder was dasselbe ist, indem man die für 1 l gefundenen mg durch 10 dividiert; z. B. sind gefunden 121,4 mg CaO und 7,8 mg MgO für 1 l, so betragen die Härtegrade des Wassers

$$\frac{121{,}4 + (7{,}8 \times 1{,}4)}{10} = \frac{132{,}3}{10} = 13{,}2 \text{ Grad.}$$

20. Kesselsteinbildner. Man kann die Menge der Kesselsteinbildner auch direkt in der Weise ermitteln, daß man zunächst nach No. 2 (S. 806) den Gesamt-

Abdampfrückstand für 1 l bestimmt, darauf 1 l Wasser (oder mehr) in einer Porzellanschale bis auf einen kleinen Rest einkocht, die Flüssigkeit durch ein aschenfreies Filter filtriert, Schale und Filter mit ausgekochtem (kohlensäurefreiem) destilliertem Wasser auswäscht, das Filtrat eindunstet, trocknet, schwach glüht und wägt. Wenn man diesen Rückstand von dem Gesamtrückstande für 1 l abzieht, erhält man ziemlich annähernd die Menge der Kesselsteinbildner für 1 l Wasser.

21. Bestimmung des gelösten Sauerstoffs. Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes sei das von L. W. Winkler[1]) empfohlene Verfahren hier beschrieben. Dasselbe zeichnet sich durch einfache, leichte Ausführbarkeit, wie nicht minder durch Genauigkeit vor den anderen Verfahren (Tiemann, Bunsen, Mohr, Schützenberger) aus.

Wesen des Verfahrens. Manganohydroxyd wird bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydiert; dieses, durch Salzsäure in Manganichlorid übergeführt, zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor; letzteres setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, welches durch Thiosulfatlösung titriert wird.

Dazu sind folgende Reagenzien nötig:

1. Manganochloridlösung durch Lösen von 80 g Manganochlorid ($MnCl_2 . 4H_2O$) in so viel Wasser, daß die Lösung 100 ccm beträgt.

2. Jodkaliumhaltige Natriumhydroxydlösung. Man bereitet eine annähernd 12-fach normale Lösung von nitritfreiem Natriumhydroxyd (also etwa 480 g NaOH in 1 l) und löst in 100 ccm dieser Lösung etwa 15 g Jodkalium.

3. $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung (2,4764 g Natriumthiosulfat in 1 l Wasser). Diese Lösung braucht nicht gerade $^1/_{100}$-normal, sondern muß nur genau eingestellt sein, entweder mittels sublimierten, über Schwefelsäure getrockneten Jods oder mit Kaliumbichromat (vergl. S. 531).

Ist sie genau $^1/_{100}$-normal, so entspricht 1 ccm = 0,0012697 g Jod = 0,00008 g Sauerstoff = 0,055825 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

4. Stärkelösung (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluß).

5. Reine rauchende Salzsäure.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 ccm fassenden Flaschen aus, deren Inhalt genau bestimmt ist. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an, indem man es durch einen Heber ruhig einfließen läßt. Sodann bringt man sofort mittels einer mit langer, enger Ausflußspitze versehenen Pipette von ungefähr 1 ccm Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefäßes einsenkt, zuerst $^1/_2$ ccm der jodkaliumhaltigen Natriumhydroxydlösung, sodann $^1/_2$ ccm der Manganochloridlösung hinein und verschließt die Flasche sofort, mit der Vorsicht, daß keine Luftblasen in ihr zurückbleiben. Der ausfließende Kubikzentimeter Wasser wird bei der Berechnung berücksichtigt. Man wendet einige Male um, um den Inhalt zu mischen, und läßt den flockigen Niederschlag sich absitzen. Hat sich der Niederschlag vollständig gesetzt, so öffnet man, ohne daß der Niederschlag aufgerührt wird, vorsichtig und bringt mittels einer geeigneten Pipette 5 ccm rauchende Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschließt abermals und mischt den Inhalt. Die austretende klare Flüssigkeit kommt nicht in Betracht. Der Niederschlag löst sich rasch. Die Flüssigkeit wird alsdann quantitativ in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat titriert. Aus den verbrauchten Kubikzentimetern Thiosulfatlösung wird der Sauerstoffgehalt berechnet.

Faßt das zur Bestimmung dienende Fläschchen z. B. 256 ccm Wasser, von dem nach Zusatz von $^1/_2$ ccm Natriumhydroxyd und $^1/_2$ ccm Manganochloridlösung nur mehr

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 1888, **21**, 2843 und 1889, **22**, 1764.

255 ccm vorhanden sind, und sind zur Titration 31,4 ccm der $^1/_{100}$ Normal-Thiosulfatlösung verbraucht, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu: $0{,}055825 \times 31{,}4 = 1{,}7529$ oder für $1\ l = \frac{1{,}7529 \times 1000}{255} = 6{,}87$ ccm.

G. Romijn[1]) hat für die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser den nachstehenden empfehlenswerten Apparat[2]) angegeben. Man füllt denselben mit Wasser, indem man ihn bei geöffneten Hähnen entweder langsam unter den Wasserspiegel senkt oder ihn mittels eines Aspirators oder durch Ansaugen mit dem Munde füllt. Nach Füllung des Apparates und nach Schließung der Hähne wird das in dem obersten Röhrchen befindliche Wasser ausgeschwenkt und in dasselbe 1 ccm einer Manganchlorürlösung (12 g in 100 ccm) und 1 ccm Jodkaliumlösung (8,5 g in 100 ccm) gefüllt, diese durch Öffnen des unteren und oberen Hahnes in die mit Wasser gefüllte Birne gebracht, indem man unten genau 2 ccm ausfließen läßt. Man mischt und fügt dann auf dieselbe Weise 1 ccm Seignettesalzlösung von 1.255 spezifischem Gewicht und 1 ccm Salzsäure von 1,105 spezifischem Gewicht in derselben Weise in die Birne; nach abermaligem Durchmischen überläßt man 10 Minuten der Ruhe, läßt den Inhalt der Birne in einen Kolben fließen und titriert das frei gewordene Jod mit Thiosulfat und Stärkelösung wie vorhin.



Fig. 302. Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser.

Bei Gegenwart von Nitriten muß diese Sauerstoffbestimmung in etwas veränderter Weise ausgeführt werden, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff neben freiem Jod Stickstoffoxyd entsteht, welches bei jodometrischen Arbeiten insofern störend wirkt, als es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag.

Um den störenden Einfluß der salpetrigen Säure auszuschließen, wird die Bestimmung so modifiziert, daß die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird. Dies wird dadurch erreicht, daß das Kaliumjodid erst nachträglich, nach der Ansäuerung mit Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben wird.

Durch das beim Ansäuern aus dem Manganichlorid frei werdende Chlor wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure, sowie auch teilweise die im Wasser enthaltene organische Substanz oxydiert. Um die auf diesem Wege verloren gegangene Menge Sauerstoff zu erfahren, ist eine Korrektion nötig. Der Wert dieser Korrektion ergibt sich, wenn man eine gemessene Menge des auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wieviel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist.

Soll also in einem nitrithaltigen Wasser der Sauerstoff bestimmt werden, so benutzt man jene Natriumhydroxydlösung, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das oben erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man 2 bis 3 Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit Kaliumjodid. Die zur Korrektion benötigte Manganichloridlösung wird nur beim Gebrauche bereitet, und zwar in folgender Weise: Man gibt in einen halben Liter destillierten Wassers ungefähr 1 ccm von der reinen, kein Kaliumjodid enthaltenden Natriumhydroxydlösung, nachher 5—10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Nach dem Mischen wird so viel Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben, daß der Niederschlag sich löst. Es ist angezeigt, zu der schon sauren Flüssigkeit einige Gramme kristallisiertes

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 658.

[2]) Zu beziehen von Greiner & Friedrichs in Stützerbach i. Thür.

Manganochlorid zu setzen; man braucht dann weniger Salzsäure zur Lösung des Niederschlages.

Von dieser Manganichloridlösung werden zweimal 100 ccm abgemessen. Die ersten 100 ccm verdünnt man mit 100 ccm destilliertem Wasser, zu den anderen werden 100 ccm von dem zu untersuchenden Wasser gegeben.

Nach dem Vermischen wartet man 2—3 Minuten, setzt dann zu beiden Kaliumjodid und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung ergibt sich der Wert der Korrektion für 100 ccm Wasser. Man berechnet den Wert der Korrektion für die bei der Titrierung des Sauerstoffs angewendete Wassermenge und addiert ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung.

22. Nachweis von Auswurfstoffen in einem Wasser. Unter Umständen lassen sich tierische Auswurfstoffe (sowie Verwesungserzeugnisse von Tier- und Pflanzenteilen) direkt in einem Wasser nachweisen; der Nachweis beruht darauf, daß dieselben stets in geringer Menge Phenol, Kresol, Skatol, Indol und andere Stoffe enthalten, welche mit Diazokörpern, wie Diazosulfobenzol, intensiv gelb gefärbte Verbindungen liefern.

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden nach P. Griès in einem hohen Glaszylinder aus farblosem Glase mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäuren vermischt. Bei Anwesenheit von menschlichen oder tierischen Auswurf- bezw. Verwesungsstoffen tritt innerhalb 5 Minuten eine Farbenveränderung (Gelbfärbung) ein. Zum Vergleich dienen 100 ccm destilliertes Wasser, welches in derselben Weise behandelt und mit ersterem Zylinder auf eine weiße Unterlage gestellt wird.

Menschenharn soll auf diese Weise noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Pferdeharn in einer solchen von 1 : 50000 eine deutliche Gelbfärbung zeigen.

Etwaige Anwesenheit von Kotbestandteilen in einem Wasser gibt sich durch die mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes zu erkennen, worin sich unter Umständen Stärkekörnchen im ganzen oder gequollenen Zustande, ferner aber Überreste der Fleischnahrung (Muskelfaser mit und ohne Querstreifen) vorfinden.

Inwieweit der Bakterienbefund eine Verunreinigung des Wassers durch Fäkalien anzeigen kann, wird weiter unten unter „Bakteriologische Untersuchung des Wassers“ besprochen.

In den seltensten Fällen wird aber der direkte Nachweis von menschlichen oder tierischen Auswurf- bezw. Verwesungsstoffen gelingen, sondern derselbe wird meistens indirekt geliefert werden müssen. Da diese Auswurf- und Verwesungsstoffe reich an stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen sind, so werden sie diese, wenn sie nicht direkt in den Brunnen fließen, sondern im Boden wie in den meisten Fällen versickern, an den Boden abgeben und wird letzterer nach und nach mit immer größeren Mengen Stickstoff, Kohlenstoff bezw. Ammoniak und Kohlensäure, ferner Schwefelverbindungen angereichert.

Man wird daher, abgesehen davon, daß sich Reste von Kotbestandteilen im Boden werden erkennen lassen, durch eine Bestimmung des Kohlenstoffs (S. 13) — durchschnittlich enthält Ackerboden 1,0 bis 2,5 % Kohlenstoff — oder durch eine Bestimmung der gasförmigen und gebundenen Kohlensäure (S. 36 und 15), durch Bestimmung des Stickstoffs und Ammoniaks (S. 37 und 38), der Schwefelsäure und des Schwefels (S. 39) im Boden der näheren Umgebung des Brunnens Anhaltspunkte für solche Verunreinigungen gewinnen.

Da der Stickstoff der organischen Stoffe im Boden mehr oder weniger rasch in Salpetersäure, der Schwefel in Schwefelsäure, der Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt wird, diese Säuren aber aus dem Boden Basen — vorwiegend Kalk, Magnesia usw. — aufnehmen, so wird man in solcherweise verunreinigtem Wasser eine erhöhte Menge von Nitraten, Sulfaten und Karbonaten gegenüber nicht verunreinigtem Quell- oder Grundwasser derselben Gegend und Lage finden. Gleichzeitig zeigen derartige verunreinigte Wässer, weil die menschlichen und tierischen Abfallstoffe reich an Chlornatrium sind und dieses bezw. das Chlor vom Boden nicht absorbiert wird, eine erhöhte Menge an Chloriden, und wenn die Verunreinigung des Bodens stark um sich gegriffen hat oder der Boden nicht die genügende Oxydationskraft besitzt, eine erhöhte Menge an organischen Stoffen neben mehr oder weniger Ammoniak und salpetriger Säure, oder gar Schwefelverbindungen wegen mangelnden Luftzutritts, infolgedessen die organischen Stoffe und der Stickstoff nicht vollständig oxydiert werden, oder der Sauerstoff durch Bakterien den Verbindungen desselben in Nitraten oder Sulfaten entnommen wird. Durchweg zeigen derartig verunreinigte Wässer auch einen erhöhten Gehalt an Kali.

Während ein einseitiger hoher Gehalt eines Wassers an organischen Stoffen oder Chloriden, oder Nitraten, oder Sulfaten aus natürlichen Bodenschichten (z. B. für organ. Stoffe aus Schiefergebirgen, für Chloride und Sulfate aus mergel- und gipshaltigen Böden, für Nitrate aus Salpetererden[1])) herrühren kann, so läßt ein gleichzeitiger hoher Gehalt an allen diesen Bestandteilen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak[2]) einen sicheren Schluß auf die besagte Verunreinigung zu, besonders dann, wenn benachbarte Quell- und Brunnenwässer in derselben Lage und unter denselben natürlichen Bodenverhältnissen keinen so hohen Gehalt an den genannten Bestandteilen aufweisen.

Für die Beurteilung der Beschaffenheit eines fraglichen Wassers muß daher die Beschaffenheit und Zusammensetzung des natürlichen Quell- oder Grundwassers einer Gegend oder Ortschaft mit in Betracht gezogen werden, weil dieselben je nach der Beschaffenheit der Bodenschichten, welche sie durchfließen oder in welchen sie sich sammeln, Bestandteile in verschiedener Menge aufnehmen und eine verschiedene Zusammensetzung zeigen.

Sind aber diese Verhältnisse bekannt, dann hält es nicht schwer, auf Grund der vorstehenden Ausführungen durch die chemische Untersuchung zu ermitteln, ob und in welchem Grade ein fragliches Wasser in besagter Weise verunreinigt ist oder nicht.

23. Nachweis von Leuchtgas-Bestandteilen im Wasser. Infolge Undichtigkeit von Gasröhren in der Nähe von Brunnen können auch mitunter Leuchtgas-Bestandteile in ein Brunnenwasser gelangen.

Dieselben geben sich bei größerer vorhandener Menge schon durch den Geruch zu erkennen.

---

[1]) Letztere kommen nur für die regenfreien oder regenarmen tropischen Länder und für hiesige Gegenden nur dann in Betracht, wenn Regenwasser, durch reine Sandschichten filtriert, sich auf undurchlassenden Schichten ansammelt und dort durch Verdunstung immer konzentrierter wird (vergl. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **10**, 139).

[2]) Das im Regenwasser vorkommende Ammoniak ist für diese Frage belanglos, weil es nur in geringer Menge im Regenwasser vorhanden ist und im Boden alsbald in Salpetersäure übergeführt wird.

C. Himly[1]) versetzt zum Nachweise dieser Bestandteile eine größere Menge solchen Wassers mit Chlorwasser, setzt die Mischung dem Sonnenlichte aus und schüttelt mit Quecksilberoxyd, um überschüssiges Chlor zu entfernen. Bei Gegenwart von Leuchtgas tritt alsdann ein unverkennbarer Geruch nach Elaylchlorür oder ähnlichen gechlorten Kohlenwasserstoffen auf.

Eine Verunreinigung durch Gas- und Teerwasser gibt sich nach H. Vohl[2]) unter Umständen auch durch einen Gehalt an Schwefelammonium kund oder durch die Gegenwart von kohlensaurem, schwefelsaurem und besonders von unterschwefligsaurem Ammonium, bezw. durch den erhöhten Gehalt von Kalk- und Magnesiasalzen dieser Säuren infolge von Umsetzungen im Boden oder auch, weil dieselben bei der Reinigung des Leuchtgases Verwendung finden.

Von Wichtigkeit ist es weiterhin, solche Wässer auch auf Rhodan mittels Eisenchlorids zu prüfen.

Auch nimmt der umliegende Boden durch die Leuchtgas-Ausströmungen Naphthalin auf, welches nach G. Königs[3]) dadurch nachgewiesen werden kann, daß man den Boden in großen Steinbehältern unter Zuführung eines Dampfstromes der Destillation unterwirft. Das auf dem abgekühlten Destillat schwimmende Naphthalin wird abgehoben, durch mehrmalige Destillation mit Kalilauge gereinigt und in alkoholischer Lösung durch Pikrinsäure nachgewiesen, womit es eine in langen Nadeln anschießende Verbindung gibt.

II. Mikroskopische und biologische Untersuchung des Wassers.

Außer der chemischen Untersuchung des Wassers ist eine mikroskopische und biologische empfehlenswert; in manchen Fällen ist letztere fast allein ausschlaggebend. Die mikroskopische Untersuchung erstreckt sich auf unorganische und organische tote feste Stoffe, sowie auf die Fauna und Flora des Wassers, soweit sie durch das Mikroskop erkennbar ist, die biologische auf die Feststellung der Zahl und der Arten der im Wasser enthaltenen Bakterien und mancher höheren Pilze mittels des später zu beschreibenden Kochschen Plattenkulturverfahrens bezw. bestimmter Kulturverfahren und unter Umständen auf den Nachweis der Erreger der Cholera, des Typhus, des Milzbrandes und anderer Seuchen.

Für die Prüfung der Leistungsfähigkeit von Sandfiltern, sowie für die Beurteilung der aus größeren Tiefen durch undurchlässige Rohrleitungen kommenden Wässer kommt vorwiegend nur die bakteriologische Untersuchung — und zwar nur die Bestimmung der Keimzahl — in Betracht; ebenso natürlich bei den auf den Nachweis pathogener Bakterien gerichteten Untersuchungen. In allen anderen Fällen — bei Untersuchung von Kesselbrunnen, Sammelbrunnen, Wasserleitungen und offenen Gewässern — muß außerdem die mikroskopische Untersuchung ausgeführt werden.

In den meisten Laboratorien wird bisher nur die bakteriologische Untersuchung, und zwar auch nur die Bestimmung der Zahl der Bakterien vorgenommen. Abgesehen von den erwähnten selteneren Fällen gibt diese Art der Untersuchung aber keinen sicheren Anhalt für die Beschaffenheit eines Wassers. Einerseits gelangen bei dem Kochschen Plattenkulturverfahren, das für die bakteriologische Untersuchung in erster Linie in Betracht kommt, nicht alle im Wasser lebenden Bakterienarten zur Entwickelung, andererseits schwankt die Bakterienzahl in einem

[1]) Untersuchungen des Univ.-Labor. Kiel, 1878.
[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. Berlin 1877, **10**, 1815.
[3]) Repertorium f. anal. Chemie 1881, **1**, 59.

und demselben Wasser, ohne daß der hygienische Wert des Wassers beeinflußt würde, je nach der Zeit und Art der Probenahme, der Zeit zwischen Probenahme und Verarbeitung, der Art des Nährbodens usw. so sehr, daß eine Beurteilung nach den erhaltenen Zahlen unzulässig erscheint und auch von der Aufstellung irgendwelcher Grenzzahlen abgesehen werden muß. Dazu kommt, daß die Hoffnung, mittels dieses Verfahrens die Erreger der ansteckenden Krankheiten, soweit sie zu den Bakterien gehören, leicht und sicher aus infiziertem Wasser zu züchten, sich nicht erfüllt hat. Der Nachweis der für unsere Breiten in erster Linie in Betracht kommenden Typhusbakterien im Wasser gehört trotz zahlloser Verfahren noch immer zu den wissenschaftlichen Leistungen, die für die Laboratorien der Praxis ausgeschlossen sind.

Auch die späteren Vorschläge, neben der Zahl der Bakterien die Zahl der Arten für die Beurteilung des Wassers heranzuziehen, die auf der Erwägung beruhen, daß in einem stark und oft verunreinigten Wasser die Zahl der Arten größer sein wird, haben keinen Anklang gefunden, da einerseits bei dem Kampf der Arten nicht nur eine Vermehrung, sondern ebensogut eine Verminderung der Arten durch Verdrängung weniger gut angepaßter eintreten, andererseits ebenso wie die Zahl der Keime so auch die Zahl der Spezies ohne erkennbare Gründe großen Schwankungen unterworfen sein kann.

Ebensowenig wie die Zahl der Arten hat die von anderer Seite vorgeschlagene Berücksichtigung der die Gelatine peptonisierenden Bakterienarten für die Beurteilung des Wassers Wert, da auch zu den harmlosen Wasserbakterien solche Arten gehören.

Die mikroskopische und biologische Untersuchung berücksichtigt nicht nur die Bakterien, sondern außer toten Stoffen alle Pflanzen und Tiere im Wasser. Ihre theoretische Grundlage ist die Tatsache, daß die Flora und Fauna des Wassers das Ergebnis bestimmter physikalischer, chemischer und meteorologischer Verhältnisse ist und mit diesen in eigenartiger Weise wechselt.

Für die Beurteilung kommen nur die allgemein verbreiteten, an die Verhältnisse angepaßten Arten in Betracht.

Die für gewisse Verhältnisse im Wasser kennzeichnenden Lebewesen nennt man „Leitorganismen". Sind diese nicht in großer Zahl vorhanden, so lassen sich doch meist kennzeichnende Lebensgemeinschaften (Biocoenosen) nachweisen, aus denen der erfahrene Beobachter seine Schlüsse ziehen kann.

Die mikroskopische und biologische Wasseruntersuchung verlangt daher in erster Linie eine genaue Kenntnis der Arten im Gegensatz zu dem älteren, nur die Keimzahl berücksichtigenden bakteriologischen Verfahren.

Bei sorgfältiger Ausführung gibt sie sichere Auskunft sowohl über stattgefundene Verunreinigungen der Trink- und Gebrauchswässer als auch über etwa bestehende Verunreinigungsmöglichkeiten.

Im folgenden kann nur das Wichtigste über die Methodik der mikroskopischen und biologischen Untersuchung der Trinkwässer sowie über ihre Flora und Fauna mitgeteilt werden. Für eingehendere Studien sei in erster Linie das grundlegende Werk von Mez, „Mikroskopische Wasseranalyse", Berlin 1898, Verlag von J. Springer; ferner die Abbildungswerke von B. Eyferth, „Die einfachsten Lebensformen", Braunschweig 1900; von Kirchner und Blochmann, „Die mikroskopische Pflanzen- und Tierwelt des Süßwassers", Hamburg 1891 und 1895; ferner die Einzeldarstellungen von Zacharias, „Die Tier- und Pflanzenwelt des Süßwassers", Weber-Leipzig 1891; J. Kräpelin, „Die Fauna der Hamburger Wasserleitung", 1886, Naturw. Verein Hamburg; Hugo de Vries, „Die Pflanzen und Tiere in den dunklen Räumen der

Rotterdamer Wasserleitung", Jena 1891; Zschokke, „Faunistische Studien an Gebirgsseen", Verhandl. d. naturw. Gesellschaft zu Basel, Bd. IX; Schewiakoff, „Über die geographische Verbreitung der Süßwasserprotozoen", Heidelberg 1892, und viele andere faunistische Studien im Zoologischen Anzeiger. Weitere Literatur findet man bei Kolkwitz und Marsson, Mitteil. aus d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung usw., Berlin 1902, Heft 1.

1. Bestimmung der Zahl der Bakterien. Über die Probenahme des Wassers für die bakteriologische Untersuchung vergl. S. 801.

Das einzig brauchbare Verfahren zur Bestimmung der Zahl der Bakterien ist das Kochsche Plattenkulturverfahren, das darauf beruht, die einzelnen Keime gut voneinander getrennt in einem festen Nährboden zur Entwickelung zu bringen und aus der Zahl der dabei entstehenden Kolonien auf die Zahl der Keime zu schließen. Mängel dieses Verfahrens bestehen darin, daß in Wirklichkeit nicht immer jede Kolonie nur einem Keime entspricht und daß manche Wasserbakterien auf den meist verwendeten Nährböden überhaupt nicht zur Entwickelung gelangen.

Weniger zu empfehlen ist für die Bestimmung der Bakterienzahl die manchmal empfohlene direkte mikroskopische Zählung der Keime in gefärbten Präparaten, da hierbei die Unterscheidung der toten und lebenden Zellen schwierig ist. Eine genaue Anleitung für solche quantitativen Bestimmungen gibt Klein.[1])

Nährböden für die Wasseruntersuchung. Gewöhnlich verwendet man die nach den Kochschen Vorschriften hergestellte Fleischwasserpeptongelatine, die in folgender Weise hergestellt wird:

500 g feingehacktes, möglichst fettfreies Rindfleisch werden in einen etwa 2 l fassenden Kolben gebracht, mit 1 l gewöhnlichen Wassers übergossen und darin 24 Stunden lang an einem kühlen Ort, im Sommer womöglich im Eisschrank stehen gelassen. Das erhaltene Fleischwasser wird sodann durch ein mäßig dichtes Tuch filtriert, schließlich der ganze Brei darauf gegeben und dieser so lange ausgepreßt, bis man 1000 ccm Fleischwasser erhält. Dieses gibt man wieder in einen 2 Liter-Kolben, dazu 10 g Peptonpulver, 5 g Kochsalz und anteilweise 100 g reine feste Gelatine, worauf man das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Gelatine vollständig verflüssigt ist. Alsdann wird die Lösung neutralisiert, d. h. so lange vorsichtig mit konzentrierter Sodalösung versetzt, bis das rote (nicht zu stark rote) Lackmuspapier blau erscheint, und mit einem in Wasser verrührten Eiweiß zur Ausscheidung der Eiweißstoffe und Klärung etwa $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, bis das sich ausscheidende Eiweiß zu großen Flocken sich zusammengeballt hat. Man prüft noch einmal, ob die Gelatine auch alkalisch geblieben ist; nötigenfalls gibt man noch etwas kohlensaures Natrium hinzu und filtriert durch ein Faltenfilter. Die Filtration führt man, um eine zu frühe Erstarrung der Gelatine zu vermeiden, am besten in dem angewärmten Kochschen Dampfsterilisierapparat (Fig. 303, S. 835) oder im Heißwassertrichter aus. Das Filtrat, welches klar und wenig gefärbt sein muß, ist die fertige Nährgelatine, welche nur noch sterilisiert zu werden braucht. Man verteilt sie zu diesem Behufe sogleich in vorher sterilisierte Reagensgläser, auf welche man dichte, etwa 1 cm in das Röhrchen hineinreichende Wattepfropfen aufgesetzt hat, oder für den späteren Gebrauch zunächst in sterilisierte Erlenmeyer-Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt, aus denen sie gegebenenfalls in Reagensgläser abgefüllt wird. Diese, sowie alle Glassachen, werden dadurch sterilisiert, daß man sie in einem Trockenschrank auf 150—160° 1 Stunde lang erhitzt, wobei die Watte schwach gebräunt wird. Nachdem man die Röhrchen (am besten 155 mm lang und 16 mm

[1]) Centralbl. f. Bakteriologie I. Abt. 1900, **24**, 834.

weit) 5—6 cm hoch mit Gelatine gefüllt hat, gibt man sie in einen runden Drahtkorb oder in ein Einsatzgefäß mit durchlochtem Boden und erhitzt sie $^1/_2$ Stunde lang in dem kochenden Dampfsterilisierapparat (Fig. 303), und zwar an 3 aufeinanderfolgenden Tagen je 1-mal. Ist die Gelatine klar geblieben, so ist sie zum Gebrauch geeignet.

Statt dieser Fleischwasserpeptongelatine werden neuerdings auch Nährgelatinen einfacherer Herstellungsweise empfohlen, da die im Fleischwasser enthaltenen Stoffe die Entwickelung mancher Wasserbakterien verhindern, so daß die Zahl der Kolonien zu gering wird. Folgende Vorschriften seien mitgeteilt: Reichsgesundheitsamt: Fleischextrakt Liebig 10 g, Pepton Witte 10 g, Kochsalz 5 g, Gelatine 100 g, Wasser 1000 g, gegen Lackmus neutralisiert und sodann mit 1,5 g kristallisierter Soda versetzt; Thomann:[1]) Fleischextrakt Liebig 6 g, K_2HPO_4 2 g, Gelatine 100—200 g, sonst wie die erste Vorschrift; Abba:[2]) Fleischextrakt




Fig. 303. Dampfsterilisationsapparat.


Fig. 304. Plattengießapparat.

Liebig 6 g, Wasser 1000 g, Gelatine 150 g; Pakes[3]) empfiehlt, 100 g Gelatine in 1 l des zu untersuchenden Wassers ohne Zusätze zu lösen und zu neutralisieren.

Statt der Gelatinenährböden werden auch solche von Agar empfohlen, die den Vorteil haben, durch peptonisierende Bakterien nicht verflüssigt zu werden. Außer dem Fleischwasserpeptonagar (Herstellung wie die der entsprechenden Gelatine, nur mit $2\,^0/_0$ Agar versetzt und $^1/_2$ Stunde im Autoklaven bei 125^0 erhitzt) wird zuweilen der von Hesse und Niedner[4]) empfohlene Albumoseagar verwendet, der aus $1{,}25\,^0/_0$ Agar, $0{,}75\,^0/_0$ Nährstoff Heyden und $98\,^0/_0$ Wasser besteht. Auf ihm wachsen viele Wasserbakterien besser als auf den Fleischwassernährböden, so daß die mit ihm gefundene Keimzahl höher ist, andererseits aber Schmutzwasserbakterien weniger gut, so daß er die biologischen Verhältnisse im Wasser eher ver-

---

[1]) Centralbl. f. Bakteriol. II, 1900, **6**, 796.
[2]) Zeitschr. f. Hyg. 1900, **33**, 372.
[3]) Centralbl. f. Bakteriol. II, 1901, **7**, 386.
[4]) Zeitschr. f. Hygiene 1898, **29**, 460.

schleiert als klärt. Prall[1]) empfiehlt Gemische von Gelatine und Agar, besonders ein solches von 5% Gelatine und 0,75% Agar mit Fleischextrakt und Pepton Witte. Nach unseren Erfahrungen leisten die einfacher zusammengesetzten Gelatinenährböden gute Dienste. In wichtigen Fällen wird man mehrere Nährböden nebeneinander verwenden. Hauptsache ist, daß man die Nährböden selbst herstellt und nicht fertig kauft.

Herstellung der Zählplatten. Drei Gelatineröhrchen werden in Wasser von etwa 35° verflüssigt. Der sie verschließende Wattestopfen wird durch Drehen gelockert und abgebrannt, um etwaige Luftkeime zu vernichten. Darauf wird aus den Wasserproben mittels einer in einem Stahlblechkasten durch längeres Erhitzen auf 250° sterilisierten, in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten 1 ccm-Pipette eine kleine Probe entnommen und nach Entfernung des Wattestopfens in das möglichst wagerecht gehaltene Röhrchen einlaufen gelassen. Die Menge des Wassers richtet sich nach seinem Bakteriengehalt. Bei sofortiger Verarbeitung eines sehr reinen Wassers wird man bis zu 1 ccm gehen dürfen. Um auf jeden Fall brauchbare Platten zu erzielen, impft man drei Röhrchen mit 1, 0,5 und 0,25 ccm. Bei voraussichtlich verunreinigtem Wasser stellt man erst Verdünnungen mit sterilisiertem Leitungswasser her.

Die Gelatine wird nun durch vorsichtiges Heben und Senken des Röhrchens (nicht durch Schütteln) mit dem Wasser völlig vermischt, dann wird der Rand des Röhrchens bei aufgesetztem Wattepfropfen abgebrannt und dann die Gelatine auf eine Glasscheibe oder in eine sog. Petri-Schale ausgegossen. Im ersteren Falle ist dazu ein besonderer Plattengießapparat (Fig. 304, S. 835) nötig, dessen obere Schale mit Wasser und Eisstücken[2]) gefüllt wird, damit die darauf gelegte Platte von mattem Glase kalt gehalten wird. Auf diese Platte bringt man zuerst eine kleine Wasserwage, um mittels dieser den Apparat vollständig wagerecht zu stellen. Sodann legt man auf die große Glasplatte eine Platte für die Kultur, deren man mehrere vorher in einem Kasten von Stahlblech durch Erhitzen auf 150—160° sterilisiert und im Kasten erkalten gelassen hat.

Die Größe dieser Kulturplatten beträgt am besten 85/136 oder 105/130 mm. Die Kulturplatte wird sofort mit dem zum Apparate gehörigen Glassturze bedeckt. Ist dies geschehen, so nimmt man den teilweise abgebrannten Wattepfropf von dem mit dem zu untersuchenden Wasser beschickten Gelatineröhrchen weg und gießt die Gelatine auf die Kulturplatte aus, verteilt sie gleichmäßig mit dem Rande des Röhrchens und läßt sie erstarren.

Mehrere solcher Kulturen werden in einer sog. feuchten Kammer — zwei übereinander greifende flache Glasschalen — aufbewahrt, damit die Gelatine nicht trocken wird, zu welchem Zwecke man auf den Boden der Glasschale eine mit Quecksilberchlorid-Lösung (1 : 1000) angefeuchtete Scheibe Filtrierpapier legt. Die Plattenkulturen selbst stellt man, wenn mehrere Kulturen angesetzt werden sollen, auf Glasbänken übereinander.

Verwendet man Agar, so müssen die Röhrchen zur Verflüssigung im kochenden Wasserbade längere Zeit erhitzt werden. Vor der Impfung mit dem zu untersuchenden Wasser muß man sie auf 40° abkühlen lassen und dann schnell arbeiten, da der Agar bei dieser Temperatur bald erstarrt. Agar kann nicht auf Platten, sondern nur in Petri-Schalen ausgegossen werden, da er umgekehrt aufbewahrt werden muß, um das aus ihm immer noch wieder austretende Wasser ablaufen zu lassen.

[1]) Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamte 1902, 18, 436.

[2]) Statt der obigen Vorrichtung hat man jetzt auch einen einfachen Plattengießapparat von Kupferblech, der durch fließendes Wasser abgekühlt wird.

Zweckmäßiger ist es, den Agar nicht im Röhrchen mit dem Wasser zu mischen, sondern dieses in die Petri-Schale zu pipettieren, den Agar darüber zu gießen und nun in der Schale zu mischen.

Gelatineplatten und Agarschalen werden am besten bei etwa 20° aufbewahrt. Nach zwei bis drei Tagen sind sie mit Kolonien mehr oder minder dicht besetzt. Je nach der Dichte der Kolonien wird man die Auszählung der Platten früher oder später vornehmen. Bei dünn bewachsenen Platten kann man, wenn es der Fall erlaubt, die Auszählung bis zum zehnten Tage hinausschieben und die Zählung mittels der Lupe vornehmen.

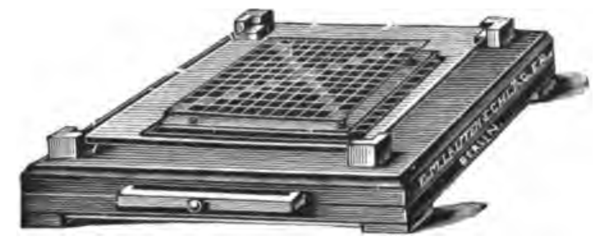


Fig. 305. Zählplatte für Plattenkulturen.

Zu diesem Behufe legt man die Platte auf eine sog. Zählplatte (Fig. 305), eine durch Gravierung in Quadratzentimeter und Quadratmillimeter geteilte Glasplatte, und zählt sämtliche in 1 qcm oder 1 qmm liegende Kolonien. Letzteres wiederholt man an mehreren (6 bis 10) Stellen der Platte und nimmt zuletzt das Mittel aus den erhaltenen Zahlen. Die Mittelzahl mit der Anzahl der Quadratzentimeter, welche die Gesamtfläche der Gelatine bedeckt, multipliziert, ergibt die in 1 ccm oder $^1/_2$ ccm usw. Wasser enthaltenen Keime, von welchen jeder eine mit unbewaffnetem Auge sichtbare Kolonie gebildet hat. Bei Anwendung von 0,5, 0,25 oder 0,2 ccm Wasser wird die Anzahl auf 1 ccm Wasser umgerechnet.

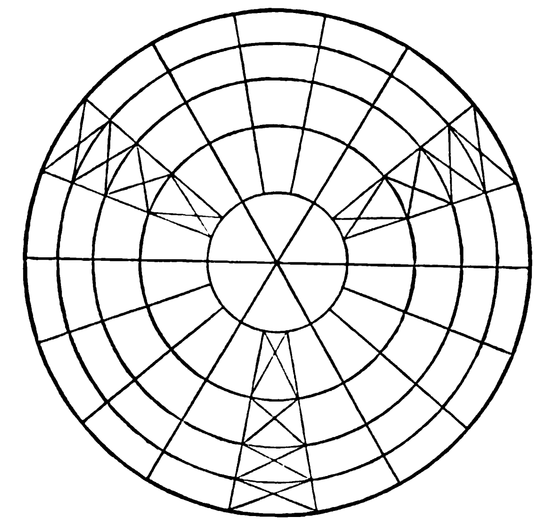


Fig. 306. Zählplatte für Schalenkulturen (nach Lafar).

Hat man die Kulturen in Petrischen Schalen angelegt, so bedient man sich zweckmäßig der Zählplatte von Lafar (Fig. 306). Bei derselben sind die einzelnen Sektoren des Kreises in Felder von je 1 qcm Inhalt eingeteilt. Man zählt mehrere Felder von je 1 qcm aus und berechnet darnach aus der Mittelzahl die Gesamtzahl nach der Formel $r^2\pi$, oder man berechnet, wieviel Keime auf einen Sektor etwa von 60° kommen, und erhält die Gesamtzahl durch Multiplikation mit 6.

Bei dichter bewachsenen Platten führt man die Zählung der Kolonien besser mit dem Mikroskop bei etwa 40- bis 60-facher Vergrößerung aus. Zu diesem Zwecke bestimmt man die Größe des Gesichtsfeldes, indem man mittels des Zeichenapparates ein genaues Bild davon auf einem in Höhe der Gelatineplatte befindlichen Zeichenbrett entwirft, den Durchmesser des Bildes mißt und durch die doppelte Ver-

größerungsziffer der Linsen dividiert. Aus dem so erhaltenen Radius des Gesichtsfeldes berechnet sich dieses nach der Formel $r^2\pi$. Man nimmt nun etwa fünfzig Zählungen vor, wobei man unter Umständen ein Okularnetzmikrometer benutzen muß, und berechnet aus dem erhaltenen Mittel der Zählungen die Kolonienzahl der Schalen.

Die mikroskopische Zählung gibt genauere Werte als die Lupenzählung und gestattet ein schnelleres Urteil als diese, da im Mikroskop schon nach kurzer Zeit Kolonien sichtbar werden, die durch die Lupe erst mehrere Tage später erkennbar sind.

Um eine zu schnelle Verflüssigung der Gelatineplatten zu verhindern, kann man die verflüssigenden Kolonien durch Betupfen mit einem Höllensteinstift in der Entwickelung etwas hemmen. Die auf den Platten etwa entstehenden Kolonien von Schimmelpilzen werden besonders gezählt. Will man, was unbedingt zu empfehlen ist, die Zählplatten schon am Ort der Probenahme herstellen, so verwendet man hierzu zweckmäßig die Gefäße von Roszahegyi (Fig. 307), flache, kreisrunde, dünne Flaschen mit etwas gebogenem Halse, die im Laboratorium mit etwa 10 ccm Nährgelatine gefüllt und mit einem Wattestopfen geschlossen, sterilisiert, am Ort der Probenahme nach Verflüssigung der Gelatine mit der zu impfenden Wassermenge versehen und nach gründlicher Mischung beider flach hingelegt werden. Man erhält so eine Gelatineplatte innerhalb der Flasche. Da in die Flaschen ein Liniennetz eingeätzt ist, so machen sie die Zählplatte entbehrlich. In Ermangelung dieser Gefäße kann man die Zählplatten auch in sog. Esmarchschen Rollröhrchen anlegen. Diese sind größere Reagensgläser, in denen die Gelatine nach der Impfung durch Rollen der Gläser unter einem kühlen Wasserstrahl oder in kalter Luft an den Wandungen in dünner Schicht zum Erstarren gebracht wird. Für die Auszählung hat man bestimmte Apparate, auf die hier nur verwiesen sei. Die Rollröhrchen haben den Nachteil, daß verflüssigende Kolonien sie bald unbrauchbar machen. Dagegen vermeidet man mit ihnen, wie mit den Roszahegyi-Flaschen, den bei dem gewöhnlichen Plattenverfahren unvermeidlichen Fehler, der durch das Zurückbleiben eines Teiles der Gelatine in dem geimpften Röhrchen entsteht.

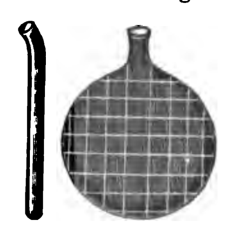


Fig. 307. Flasche für Bakterienkulturen.

2. Die Bestimmung der Bakterienarten. Für diesen Zweck sind möglichst dünn besäete Platten nötig. Es ist sehr zu empfehlen, für die Bestimmung der Arten stets Gelatinenährböden oder sowohl diese wie Agarnährböden zu verwenden, da die für die Diagnose der einzelnen Arten sehr wichtige Form der Kolonien oft nur auf den erstgenannten Nährböden hervortritt. Die Anlage der Platten geschieht in derselben Weise, wie sie oben beschrieben wurde, nur ist hier noch mehr als bei den Zählplatten äußerste Sauberkeit nötig, um nicht Keime aus der Umgebung des Menschen in die Kulturen gelangen zu lassen, die zu Fehlschlüssen führen können. In welcher Weise die Diagnose einer Bakterienart gestellt werden kann, muß man aus Sonderwerken, insbesondere dem erwähnten Handbuch von Mez und dem Atlas und Grundriß der Bakteriologie von Lehmann und Neumann (München 1904) erlernen. Es gehört dazu längere Übung und praktische Erfahrung, wenn man nicht zu Fehlschlüssen gelangen soll.

Für den leichteren Nachweis mancher Leitbakterien werden Zusätze zu den Nährböden empfohlen. So kann für den Nachweis des als Indikator für Fäkalverunreinigung vielfach betrachteten Bacterium coli ein von v. Drigalski-Conradi[1])

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 1902, **39**, 283.

empfohlener Nährboden von folgender Zusammensetzung verwendet werden: 2 l Fleischwasser, 20 g Pepton Witte, 20 g Nutrose, 10 g Kochsalz, 60 g Agar (mit Soda neutralisiert); dazu 260 ccm Lackmuslösung nach Kubel-Tiemann mit 30 g Laktose; zum ganzen werden 4 ccm 10 %-ige Sodalösung, 20 ccm einer 0,1 %-igen frischen Lösung von Kristallviolett B (Höchster Farbwerke) gesetzt. Auf diesem Nährboden erscheinen Koli-Kolonien leuchtend rot.

Da es nicht immer gelingt, die Leitorganismen, wenn sie in geringer Zahl vorhanden sind, auf den Platten nachzuweisen, so wendet man, um besonders häufige und kennzeichnende Arten zu fassen, zuweilen auch ein „Anreicherungsverfahren" an, indem man eine Probe des Wassers in eine Nährlösung bringt, die der gesuchten Art besonders günstige Entwickelungsbedingungen bietet, und aus der an dieser Art angereicherten Flüssigkeit nach einiger Zeit Platten anlegt. Dieses Verfahren bietet vor dem Plattenverfahren auch den Vorteil, daß man größere Wassermengen bequem untersuchen kann. Insbesondere für Bacterium coli sind solche Anreicherungsverfahren ausgearbeitet worden. Kaiser[1]) empfiehlt dazu Heuinfus. 600 g Heu werden mit 5 l kochendem Wasser übergossen und 15 Minuten stehen gelassen. Das abgepreßte Filtrat wird auf 5 l ergänzt, filtriert, im Autoklaven eine Stunde sterilisiert, nach zwei bis drei Tagen filtriert und wieder sterilisiert. Zu diesem Infus wird so viel des zu untersuchenden Wassers gesetzt, daß ein 3 %-iges Infus entsteht. Ferner wird zum Nachweise des Bacterium coli und seiner Verwandten die Ausführung einer Gärprobe mit dem Wasser in Glukosebouillon im Einhornschen Gärkölbchen empfohlen. Man wird am besten tun, gegebenenfalls alle diese ziemlich einfachen Verfahren anzuwenden.

Für den Nachweis der im Darm stets vorhandenen anaëroben Fäulnisbakterien im Wasser hat Richmond[2]) die Impfung von 10 ccm sterilisierter Milch mit 1 ccm des Wassers, 10 Minuten langes Erwärmen auf 50°, Bebrütung unter Luftabschluß bei 37° empfohlen. Innerhalb zweier Tage eintretende Gerinnung, Gasentwickelung und Gestank sollen das Wasser verdächtig machen.

3. Die Bestimmung der auf Gelatine- und Agarplatten wachsenden höheren Pilze. Die besondere Untersuchung eines Wassers auf Schimmel- und Hefepilze wird — abgesehen von den für Brauzwecke bestimmten Wässern — nur selten vorgenommen. Doch ist zu beachten, daß nach Mez gerade für Fäkalverunreinigungen manche Schimmel äußerst kennzeichnend sein sollen. Die Untersuchung erfolgt in derselben Weise wie die auf Bakterien, nur verwendet man statt der alkalischen Nährböden besser saure. Ein sehr guter Nährboden ist eine nicht neutralisierte 10%-ige Würzegelatine oder 10%-ige Pflaumengelatine (100 g entkernte Backpflaumen auf 1 l Wasser). Mez empfiehlt ferner sterilisiertes Schwarzbrot in Petri-Schalen. Betreffs der Diagnose der Arten muß wieder auf die genannten Handbücher verwiesen werden.

4. Die mikroskopische Untersuchung. Alle nicht durch die beschriebenen Kulturverfahren nachweisbaren Pflanzen, Tiere und toten Reste werden durch unmittelbare mikroskopische Untersuchung der für diesen Zweck hergestellten Probe bestimmt. Soweit es sich dabei um abgekratzte Beläge, Krusten, Sedimente u. a. handelt, werden diese einfach in etwas sterilisiertem Wasser ausgebreitet und Präparate hergestellt. Die durch die oben (S. 802) beschriebene Filtration aus einer größeren Wassermenge gesammelten schwebenden Lebewesen und Stoffe werden auf

[1]) Arch. f. Hygiene 1905, 52, 121. Hier findet sich auch eine Zusammenstellung der älteren, auf B. coli und seinen Nachweis im Wasser bezüglichen Veröffentlichungen.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 524.

ein kleines Filter gebracht und dann mit wenig Wasser in ein Schälchen gespült. Die Objekte werden dann in allen Fällen, in wenig Wasser aufgeschwemmt, in der allgemein üblichen Weise unter dem Mikroskop untersucht. Über besondere Verfahren für die Untersuchung der Diatomeen und Protozoen vergleiche man die Angaben bei Mez.

5. Die in Trink- und Gebrauchswässern vorkommenden Lebewesen und unbelebten Stoffe und die Beurteilung der Wässer nach ihnen. Bei der Beurteilung der Trink- und Gebrauchswässer interessiert besonders die Frage, ob sie durch Fäkalienabflüsse oder Hausabwässer verunreinigt sind oder ob eine Gefahr der Verunreinigung durch Verbindung mit der Erdoberfläche vorliegt.

Aus den Befunden der mikroskopischen und biologischen Untersuchung lassen sich nach dieser Richtung hin folgende Schlüsse ziehen, wobei wir uns im wesentlichen den Angaben von Mez anschließen:

Unbelebte Stoffe. Auf eine Verunreinigung mit Fäkalien deuten Fäkalreste, mikroskopisch kleine Papier- und Strohreste, auf eine solche durch Hausabwässer Ultramarin, Kaffeesatz, Reste von Kartoffelschalen, allerlei Textilfasern hin: Reste größerer Tiere, Haare (z. B. von Ratten) u. a. lassen auf Zugänge von der Oberfläche schließen.

Belebte Wesen. Von direkt schädlichen Lebewesen seien, abgesehen von den hier nicht zu behandelnden pathogenen Bakterien, einige tierische Parasiten erwähnt. Es sind dies der Spulwurm (Ascaris lumbricoides *L.*), der Madenwurm (Oxyuris vermicularis *L.*) und der Peitschenwurm (Trichocephalus dispar *Rud.*). Außerdem kommt in kleinen Wasserschnecken (Limnaeus-Arten) der Larvenzustand des Leberegels (Distomum hepaticum), des Erregers der Leberfäule der Schafe vor.

Für die Verunreinigung der Trink- und Gebrauchswässer durch Fäkalabflüsse bezeichnet Mez u. a. folgende Pilze als typische Leitorganismen: Bacterium coli, B. alcaligenes, B. cloacae (wohl identisch mit B. vitulinum *L. et N.*), B. aërogenes, Harnstoffbakterien, von der Gattung Vibrio (Microspira) die Arten V. aureus, flavus, flavescens, albensis, terrigenus u. a., von höheren Pilzen u. a. Oospora nivea *Sacc. et Vogl.*, Pilobolus crystallinus *Tode*, Sporodesmium echinulatum *Speg.*, mehrere Arten der Gattung Stilbum u. a. Nach Mez macht schon das Vorkommen einer dieser Arten im Wasser eine Verunreinigung durch Fäkalien wahrscheinlich, das von mehreren (4—5) sicher. Betreffs des als besonders typisch angesehenen Bacterium coli und seiner Verwandten geben allerdings manche Autoren an, daß es ein überall vorkommender Pilz sei; andererseits ist durch genaue Untersuchungen aber nachgewiesen, daß es im reinen Wasser meist fehlt. Man darf bei solchen Untersuchungen nicht vergessen, daß besonders in belebten Gegenden die Luft wohl stets auch Staub von Fäkalien enthält.

Für Verschmutzung durch Hauswässer sind nach Mez typisch u. a. folgende Pilzarten: Bacterium termo[1]) (B. vulgare *L. et N.*), B. pyocyaneum, B. Güntheri, B. vernicosum, B. syncyaneum, B. pituitosum, Essigsäurebakterien, Bacillus aureus, B. flexilis, B. Flüggeanus, B. laevis, B. tenuis, B. saprogenes, Micrococcus aureus, M. albicans, Microspira lingualis und viele andere Bakterienarten, von höheren Pilzen Fusarium, Monilia sitophila, Mucor racemosus, Oospora-Arten, Trichothecium domesticum, Saccharomyces-, Mycoderma-, Torula-Arten, von Algen die zu den Nostocaceen gehörenden Arten der Gattung Oscillatoria, von Tieren die Rhizopoden Amoeba brachiata und Platoum stercoreum. In Wässern, die mit Hausabwässern ver-

[1]) Betreffs der von Mez angewendeten, von anderen Handbüchern etwas abweichenden Nomenklatur muß man das Nähere in seinem Handbuch selbst nachschlagen.

unreinigt sind, kommen nach Mez stets eine ganze Reihe dieser und anderer Arten vor.

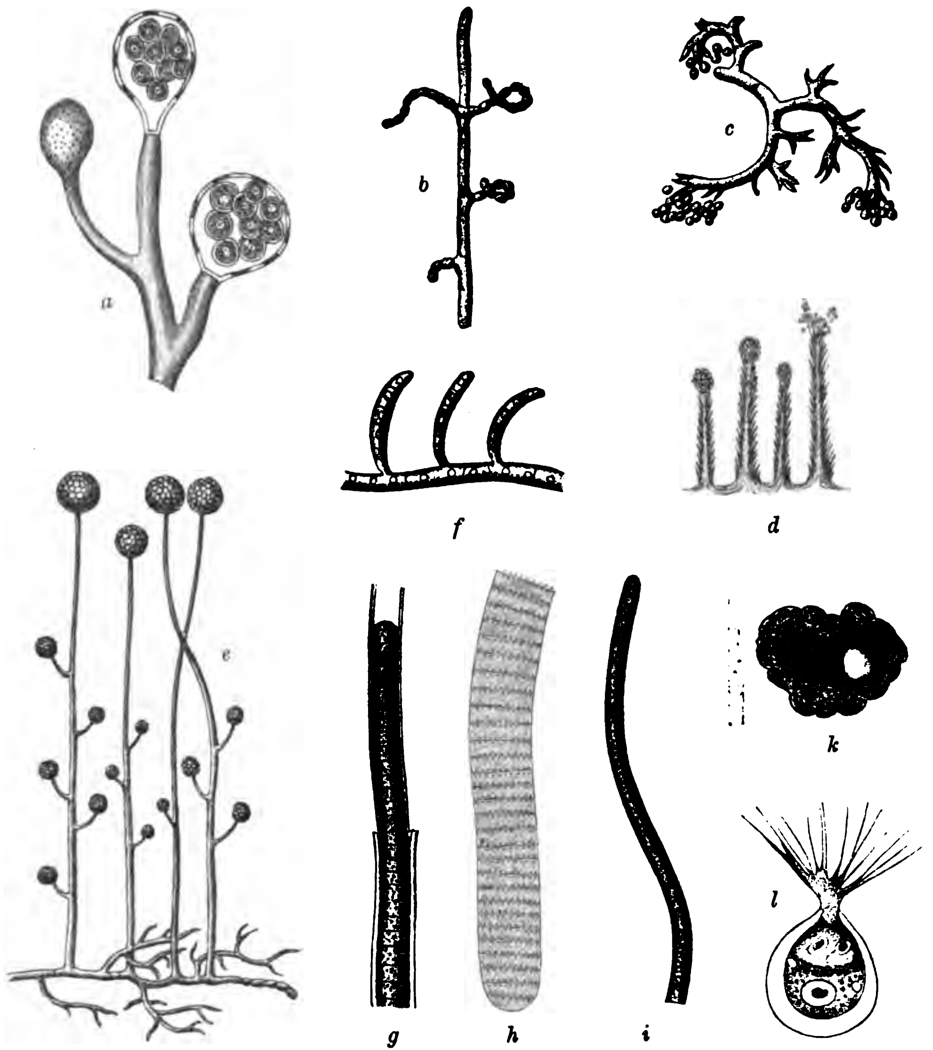


Fig. 308. Pflanzliche und tierische Lebewesen aus Wasser, das mit Fäkalien oder Hausabwässern verunreinigt ist. (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Vergrößerung.) **a Pilobolus Oedipus** *Mont.* (50), **b Oospora lactis** *Sacc.* (150), **c Myxotrichum chartarum** *Kze.* (200), **d Stilbum erythrocephalum** *Ditm.* (50), **e Mucor racemosus** *Fres.* (100), **f Fusarium aquaeductum** *Lagerh.* (800), **g Oscillatoria clavatum** *Mez* (150), **h O. membranacea** *Mez* (150), **i O. antliaria** *Jörgens* (150), **k Amoeba verrucosa** *Ehbg.* (200), **l Platoum stercoreum** *Cienk* (350). Nach Mez.

Ob für ein noch nicht verschmutztes Wasser die Gefahr einer Verunreinigung durch vorhandene Verbindungen mit der Oberfläche besteht, dafür ist nach Mez besonders der Nachweis von grünen Algen von Bedeutung, da diese in jedem Oberflächenwasser vorkommen und sich auch in luftdichten Brunnen immerhin einige Zeit lebend erhalten, wenn sie sich dort auch nicht vermehren.

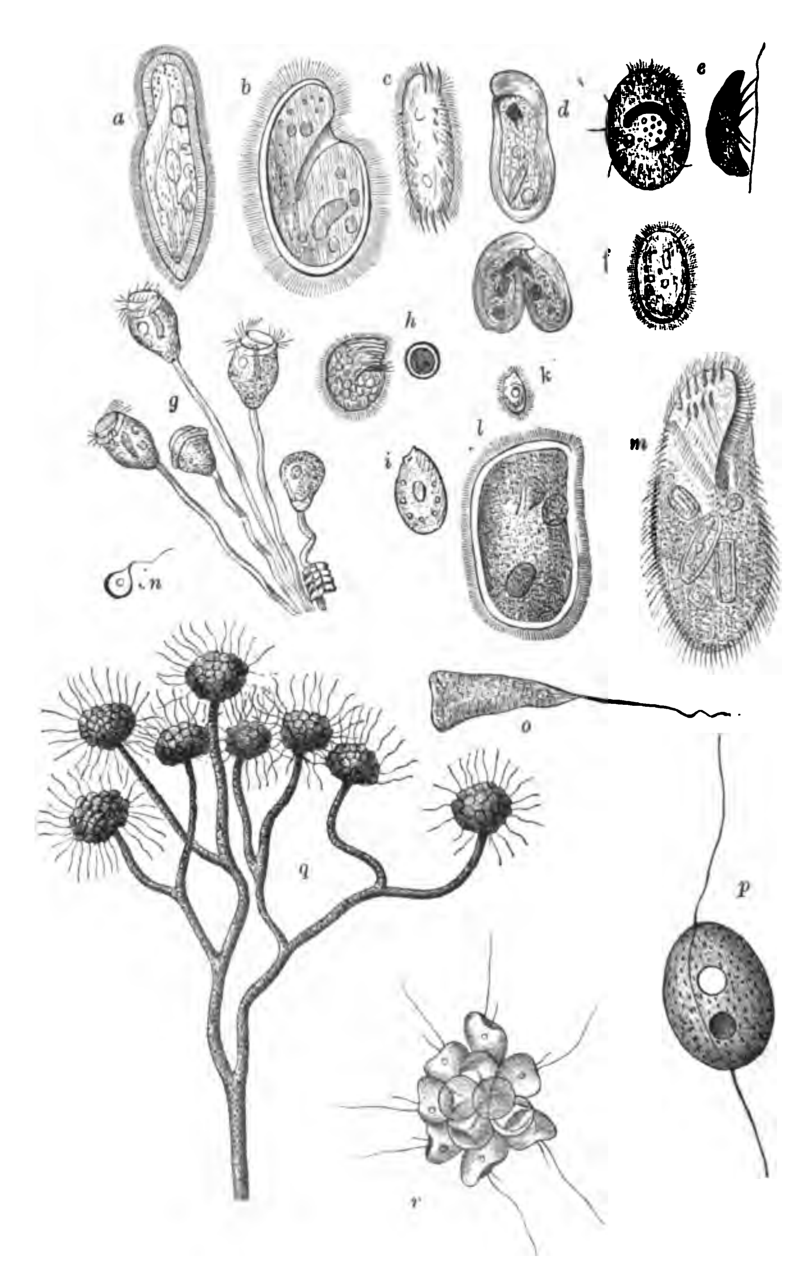


Fig. 809. Tierische Organismen aus Brunnenwasser, in dem Fäulnisvorgänge verlaufen, ohne daß eine Verschmutzung von außen erfolgt ist.
a Paramaecium Aurelia (150), b P. putrinum (300), c Oxytricha Pellionella (200), d Chilodon cucullus (200), e Euplotes Charon (300), f Glaucoma scintillans (250), g Vorticella microstoma (200), h Colpoda cucullus (250), i Enchelys arcuata (150), k Cyclidium glaucoma (250), l Nassula ornata (150), m Urostyla grandis (200), n Monas lens (350), o Peranema trichophorum (350), p Bodo globosus (1500), q Antophysa vegetans, r dieselbe (400).

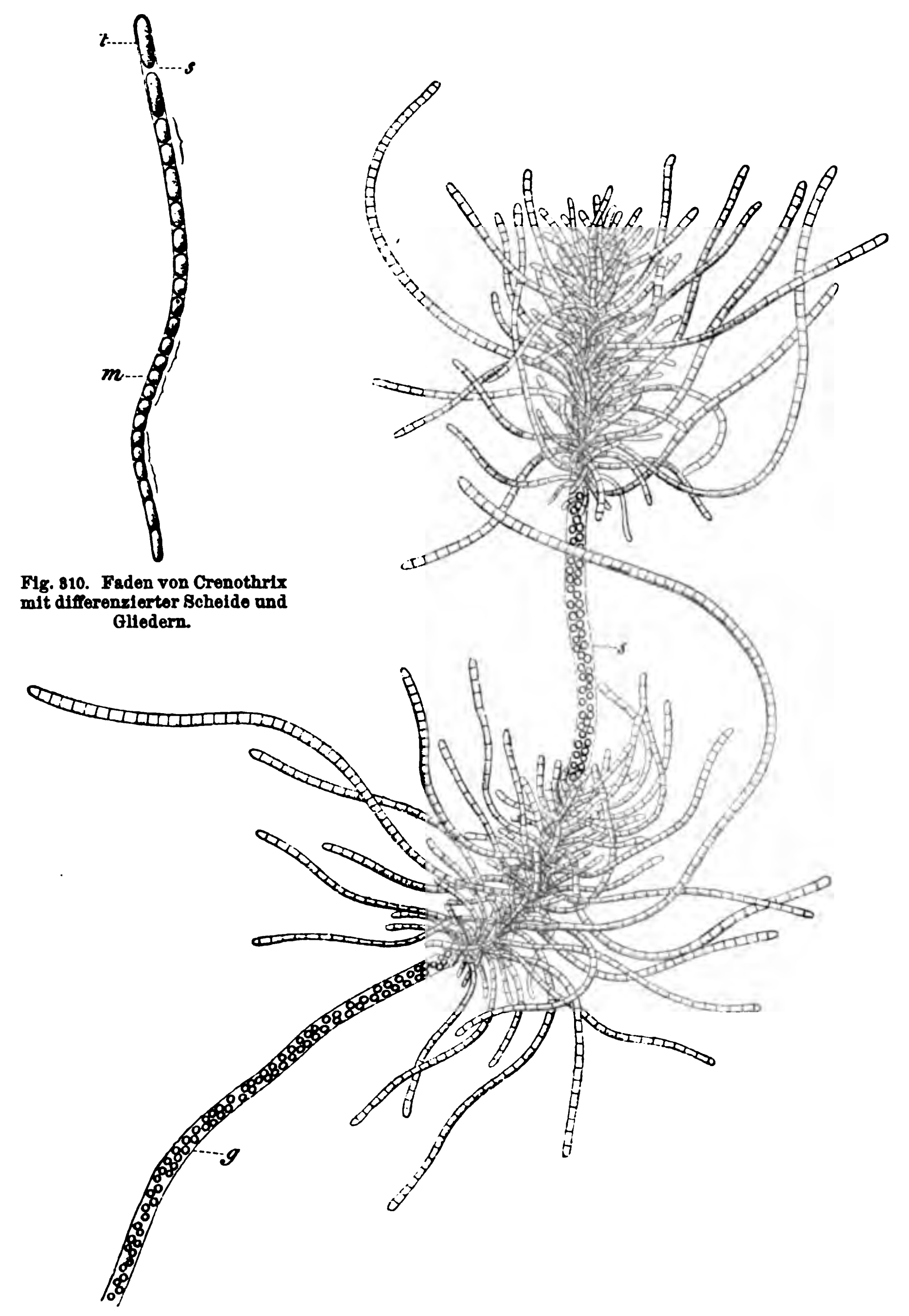


Fig. 310. Faden von Crenothrix mit differenzierter Scheide und Gliedern.

Fig. 311. Crenothrix polyspora (nach Zopf). Auskeimung der Konidien aus dem geschlossenen Sporangium.

Auch etwaige Fäulnisvorgänge, die unabhängig von einer von außen stattfindenden Verschmutzung in Brunnen verlaufen und auf den Geruch und Geschmack des Wassers unvorteilhaft einwirken, lassen sich durch den Nachweis gewisser Lebewesen mit Sicherheit erkennen und ihrem Wesen nach aufklären. So ist die Schwefelbakterie Beggiatoa alba der sicherste Indikator für Schwefelwasserstoff. Merkliche Fäulnisvorgänge gehen stets Hand in Hand mit einer hohen Bakterienzahl und Anhäufung von Protozoen. Nach Mez lassen auf Geschmacksfehler u. a. stets folgende Arten schließen: Von Pilzen alle Beggiatoa- und Spirillum-Arten, von Rhizopoden Amoeba verrucosa, Hyalodiscus guttulata und limax, von Flagellaten Monas guttulata, vivipara, vulgaris, sämtliche Bodo-Arten, Anthophysa vegetans, von Ciliaten Paramaecium Aurelia, caudatum, putrinum und viele andere.

Außerordentlich wichtig ist der rechtzeitige Nachweis der sog. Eisenbakterien im Wasser, da diese nicht nur durch Ausscheidung roter Flocken das Wasser unappetitlich machen, sondern auch durch mächtige Wucherungen Röhren verstopfen können. Wo Wasser mit einem Gehalt von Ferrokarbonat mit der Luft in Berührung tritt, entwickelt sich in ihm bald eine Vegetation dieser Eisenbakterien. Diese Bakterien führen ihren Namen deshalb, weil sie Eisenoxyd, in höherem Grade aber noch Manganoxyd und nach Angaben von Jackson[1]) zuweilen auch Aluminiumoxyd in den Membranen aufspeichern.

Der wichtigste dieser Pilze ist Crenothrix polyspora *Cohen*, der in Brunnen auf dem Grunde in zottigen Vegetationen vorkommt, die graubraun bis schwarz gefärbt sind, im ersteren Falle meist auch noch grauweiße Flocken enthalten. Letztere bestehen aus zarten farblosen Fäden, die braunen bis schwarzen Massen aus braun oder schwarz gefärbten Fäden oder leeren Scheiden (s. u.) von außerordentlicher Dicke. Über die Entwickelung dieses wichtigen Pilzes sei nach Zopf folgendes mitgeteilt:

Die Sporen (Konidien) der Crenothrix polyspora, von größter Kleinheit, werden umschlossen von einer zarten Membran, welche später durch Quellung in einen Gallertmantel übergeht. Darauf findet ein Anwachsen dieser Sporen zu gegliederten Fäden statt, indem sich durch Einschnürung zunächst 2, dann 4 vegetative Zellen bilden; durch hierauf eintretende Streckung der Glieder und weitere Zweiteilung derselben verlängern sich solche Fäden allmählich. Gleichzeitig differenzieren sich die Seitenwände der einzelnen Glieder in 2 Lamellen, von denen die innere ein Bestandteil des Gliedes bleibt, während die äußere zu einer Scheide sich abgrenzt (vergl. Fig. 310, S. 843).

Durch Heraustreten der einzelnen Glieder aus der Scheide, welche letztere die Eigenschaft besitzt, zu vergallerten, erlangt jede einzelne Zelle die Fähigkeit, ebenso wie die Sporen sich durch weitere Teilung zu vermehren. Nicht selten tritt der Fall ein, daß sich die vegetativen Gliederfäden auch schon aus den Konidien entwickeln, bevor dieselben ihren Fruchtbehälter, das Sporangium, verlassen haben. Die jungen Fäden durchbrechen hierbei die meist schon gallertartig gewordene Membran, um in das umgebende Wasser hineinzuwachsen. Da der Auskeimungsvorgang meist an ganzen Gruppen dicht gelagerter Konidien stattfindet, so bilden sich in der Regel große Fadenbüschel, welche die verschiedenen Alterszustände mit ihren wechselnden Dickenverhältnissen aufweisen.

Nicht unter allen Verhältnissen führt die Auskeimung der Konidie zur unmittelbaren Bildung vegetativer Fäden. Unter gewissen Ernährungsbedingungen

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **6**, 556.

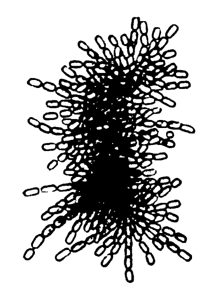


Fig. 312. Eine Palmellen-Kolonie von Crenothrix zur Faden-Kolonie ausgekeimt.

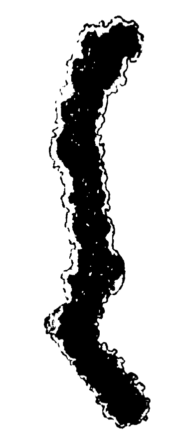


Fig. 313. Bruchstück eines alten, durch Eisen braun gefärbten Crenothrixfadens.

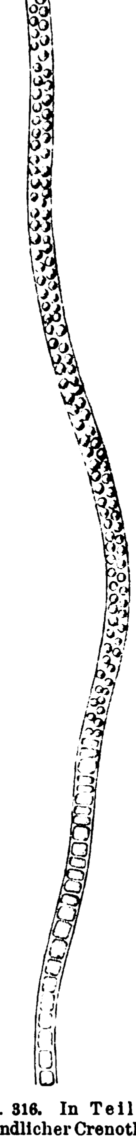


Fig. 316. In Teilung befindlicher Crenothrixfaden mit Bildung von Konidien.

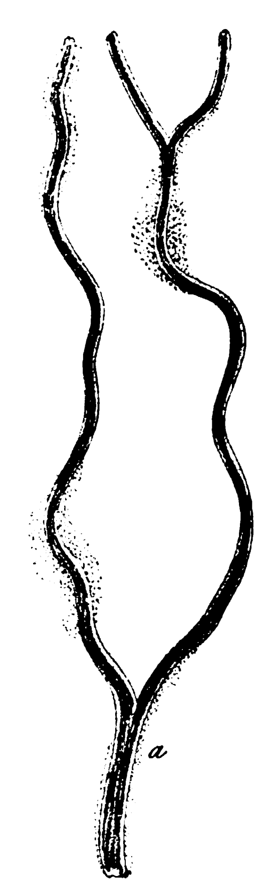


Fig. 314. Ein durch Eisen braun gefärbter Crenothrixfaden, scheinbar verzweigt.

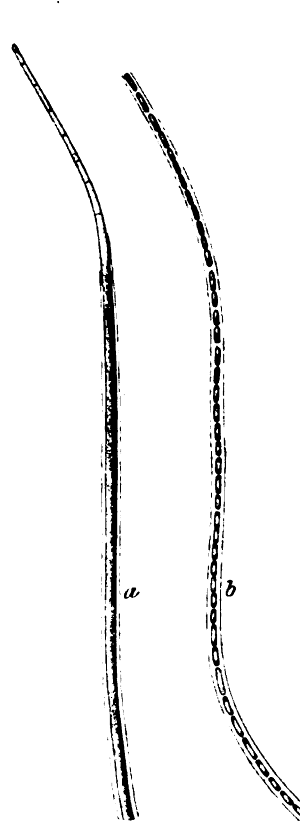


Fig. 315. a scheinbar ungegliedert durch eingelagertes Eisen, b derselbe Faden nach Behandeln mit Salzsäure.

findet zunächst eine Zweiteilung der Konidie statt, von denen jede durch wiederholte Teilung Tochterzellen bildet, welche in bezug auf Form, Größe und sonstige Beschaffenheit die vollste Übereinstimmung mit der Konidie besitzen.

Diese den verschiedensten Generationen angehörenden Sporen nehmen, eingebettet in eine gemeinsame Gallerthülle, oft eine ziemlich bedeutende Ausdehnung an.

Der Ähnlichkeit wegen, welche diese Gallertkolonien mit den Entwickelungsstufen der Palmellaceen zeigen, werden diese Formen Palmellenzustände bezeichnet. Werden die Gallertkolonien in einem Tropfen Wasser kultiviert, so vermag jede Spore zu einem vegetativen Faden auszukeimen, so daß büschel- und rasenartige Vegetationsformen daraus entstehen.

Die Scheiden der älteren Fäden lagern Eisenoxyd und Manganoxyd ein, und zwar anscheinend mit Vorliebe letzteres, selbst wenn der Gehalt des Wassers an Mangan geringer als der an Eisen ist. Nach Untersuchungen von Beythien, Hempel und Kraft[1]) verhält sich die Menge des Eisens zum Mangan in den Scheiden wie 1 : 4 bis 1 : 11.

Durch sehr vorsichtige Anwendung von verdünnter Salzsäure gelingt es, aus solchen Scheiden das Eisen zu lösen, so daß nunmehr die Struktur des Crenothrixfadens wieder deutlich sichtbar wird. Daß auch die farblosen Fäden bereits etwas Eisen enthalten, läßt sich durch Behandlung mit Salzsäure und Ferrocyankalium leicht nachweisen.

Beim Absterben des Crenothrixfadens entstehen oft an den Gliederstellen stark eingedrückte Partien von rosenkranzartigen Formen, welche indes keine besondere Bedeutung für das Leben der Pflanzen zu haben scheinen.

Die vegetativen Gliederfäden vermögen sich zu etwas höher ausgebildeten Fäden zu entwickeln, die schließlich das Merkmal einer Art Fruktifikation annehmen. Durch Querwände teilen sich die Gliederzellen zunächst in mehr oder minder niedrige Scheiben, vertikal zu diesen, also parallel zur Achse des Fadens tritt sekundäre Teilung ein, worauf die abgeschnürten Teile durch Abrundung kuglige oder sphärische Gestalt annehmen (s. Fig. 316, S. 845).

Dieser Entwickelungsabschnitt stellt die Bildung der Konidien dar, welche nunmehr in der vorhin beschriebenen 2-fachen Weise imstande sind, entweder durch Palmellenbildung oder durch direkte Fadenbildung zu neuen Pflanzen auszuwachsen.

Eine andere in Brunnen nicht seltene Eisenbakterie, die sich von Crenothrix durch die Bildung dichotom oder unregelmäßig verzweigter Fäden unterscheidet, hat Schorler[2]) als Clonothrix fusca beschrieben. Alle Angaben darüber, daß Cladothrix zu den Eisenbakterien gehöre, dürften auf diese Art zurückzuführen sein.

Ein dritter wichtiger Eisenpilz ist Chlamydothrix (Gallionella) ferruginea (*Ehrbg.*) *Mig.*, der überall an Eisenteilen, die im Dunkeln im Wasser rosten, vorkommt. Beythien[3]) beschreibt einen Fall, in dem sich dieser Pilz in den eisernen Leitungsröhren einer mit eisenfreiem Quellwasser gespeisten Wasserleitung angesiedelt hatte und das Wasser verdarb. Adler[4]) hat diese Art auch in therapeutischen Eisenwässern gefunden. Dieselbe bildet braune Fäden, in denen auch nach Behandlung mit Salzsäure keine Struktur zu erkennen ist. Die Fäden sind entweder unregelmäßig gewunden und liegen einzeln oder zu Flocken vereinigt, oder

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, **7**, 215.
[2]) Centralbl. f. Bakteriol. II. 1904, **12**, 681.
[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 530.
[4]) Centralbl. f. Bakteriol. II. 1903, **11**, 215.

sie erscheinen als feine, aus einzelnen Gliedern zusammengesetzte Ketten, die etwa doppelt so dick wie die einfachen Fäden sind. Mit stärkeren Vergrößerungen erkennt man, daß diese scheinbaren Ketten Schrauben sind, die aus zwei eng verschlungenen Fäden gebildet werden.

Auch unter den Tieren gibt es Eisen und Mangan speichernde Arten. Hier interessiert nur die schon oben erwähnte Flagellate Antophysa vegetans, die in Brunnen und in medizinischen Eisenwässern vorkommt.

Anforderungen an ein Trinkwasser und Anhaltspunkte zur Beurteilung.[1])

A. In physikalischer und chemischer Hinsicht.

1. Das Wasser soll klar, farblos und geruchlos sein und keinen fremdartigen Beigeschmack besitzen.

Die Temperatur des Wassers soll für unsere Verhältnisse etwa der mittleren Jahrestemperatur entsprechen, möglichst beständig sein und tunlichst 12° nicht übersteigen.

Das Wasser soll weiter während 24 Stunden keinen nennenswerten Bodensatz liefern.

An diesen Anforderungen kann man jedoch nicht unter allen Umständen streng festhalten.

Geringes Opalisieren des Wassers, ja auch geringe Trübungen eines Grundwassers, wie solche unter besonderen Umständen durch Ton oder Eisenoxyd in der Schwebe bedingt sind, geben bei sonst guter Beschaffenheit, und wenn anderes Wasser nicht zu erhalten ist, zu einer Beanstandung keinen Anlaß. Hieraus folgt weiter, daß man auch hinsichtlich des Bodensatzes unter Umständen Zugeständnisse machen muß.

Unbedingte Farblosigkeit ist nicht immer zu beanspruchen, denn bei Tiefbrunnen (artesischen Brunnen), welche Wasser aus einer Braunkohlenformation zuführen, oder bei Brunnen in Moorgegenden kann gelbliche Färbung bei sonst einwandfreier Beschaffenheit vorkommen. Wenn solches Wasser auch einen geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff und Eisen aufweist, so muß es dann für die Zwecke der Wasserversorgung eines Gemeinwesens beanstandet werden, nicht aus gesundheitlichen, sondern aus technischen Gründen und in Rücksicht auf Wohlgescmack und Aussehen; in dem Einzelfalle darf es aber unbeanstandet gelassen werden.

Bei Versorgung größerer Gemeinwesen durch Grundwasser entspricht gewöhnlich das Wasser am Entnahmeort der Anforderung bezüglich der Temperatur, jedoch zeigt das Gesamtwasser und vor allem das Wasser der einzelnen Hausleitungen häufig bedeutend höhere Temperaturgrade. Bei Versorgung mit Oberflächenwasser sind höhere Temperaturen und Schwankungen derselben unvermeidlich.

Die Schwebestoffe eines Wassers sucht man durch geeignete Filter zu entfernen. Im großen sind Filter vorwiegend aus Kies, Sand oder porösem Sandstein oder künstlich hergestellten Filtersteinen, im kleinen solche aus Kohle, Eisenoxydgrus, Kieselgur, Asbest in der verschiedensten Form, poröse Porzellanrohre usw. in Gebrauch. Jedoch können nur gemeinsame, große Filter empfohlen werden.

2. Die Gesamtmenge der gelösten Bestandteile eines Wassers wird abhängig sein von den Bodenverhältnissen, aus welchen das betreffende Wasser stammt; sie hat daher nur einen unterrichtenden Wert. Wichtiger für die Beurteilung ist die Kenntnis, aus welchen Bestandteilen sie sich zusammensetzt; wird beispielsweise das Gewicht des Abdampfrückstandes im wesentlichen durch die Menge der Kalksalze herbeigeführt, so wird die Beurteilung sich der über die Härte des Wassers anschließen, oder sind Salze in solcher Masse vertreten, daß sie den Geschmack des Wassers beeinflussen, so daß es die Eigenart eines Mineralwassers annimmt, so bildet die Kenntnis des Rückstandes eine Ergänzung des Befundes der Geschmacksprüfung.

---

[1]) Nach den Vereinbarungen zur einheitl. Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitten f. d. Deutsche Reich. Berlin 1899, II, 170.

In dieser Hinsicht wird immer der Abdampfrückstand im Zusammenhang mit den im Gewichte am stärksten vertretenen Bestandteilen des Wassers besprochen werden müssen; durch organische Stoffe soll der Abdampfrückstand eines Wassers bei guter Beschaffenheit nicht wesentlich gefärbt sein, vor allem aber darf er sich bei dem Erhitzen nicht schwärzen.

Für die Zwecke der Wasserversorgung eines Gemeinwesens dürfte, wenn eine Auswahl zwischen verschiedenen Wässern vorhanden ist, ein an gelösten Bestandteilen ärmeres Wasser immer vorzuziehen sein.

3. Der Permanganatverbrauch muß stets nach einheitlichem Verfahren bestimmt werden. Derselbe liefert einen Wert, welcher alle oxydierbaren Bestandteile des Wassers umfaßt und dabei den Gehalt an gelösten organischen Bestandteilen desselben nur teilweise zum Ausdruck bringt.

Zur Wasserbeurteilung dürfte der Permanganatverbrauch nur insoweit in Betracht zu ziehen sein, als er auch wirklich auf Rechnung der gelösten organischen Stoffe zu setzen ist. Aber auch in diesem Sinne ist der Permanganatverbrauch eines Wassers zur Beurteilung nur insofern heranzuziehen, als er in Vergleich gestellt wird mit Ergebnissen von Wasser gleicher Herkunft an Stellen, wo dieses noch seine natürliche Beschaffenheit bewahrt hat. Zuweilen wird dann ein höherer Permanganatverbrauch andere Untersuchungsergebnisse, welche auf eine Verunreinigung schließen lassen, stützen; dies kann jedoch bei der Verschiedenartigkeit der organischen Stoffe und ihrem wechselnden Verhalten zum Permanganat nicht immer zutreffen.

4. Die Stickstoffverbindungen anlangend, so pflegen in einem Wasser von natürlicher Reinheit Ammoniak, salpetrige Säure und eiweißartige Verbindungen nicht, Salpetersäure nur in geringen Mengen vorzukommen.

a) Das etwa vorhandene Ammoniak ist in der Regel ein Erzeugnis der Fäulnis und als solches in einem Wasser bedenklich. Die Menge des im Regenwasser vorkommenden Ammoniaks ist nur sehr gering und kommt auch insofern nicht in Betracht, als es durchweg bei der Filtration durch den Boden alsbald in Salpetersäure übergeführt wird.

Bei Tiefbrunnen, welche geringe Mengen von Eisen, reichliche Mengen gelöster organischer Stoffe enthalten und niedrige Keimzahlen aufweisen, kommen mitunter geringe Mengen Ammoniak vor, welches dann, weil durch Reduktion von Salpetersäure entstanden, für das Wasser als nicht belastend aufgefaßt werden darf und daher nicht zu beanstanden ist.

Rührt das Ammoniak von mineralischen Verunreinigungen, z. B. von Ammoniakfabriken, Gasometer-Wasser, Ammoniak-Sodafabriken oder dergleichen Quellen her, so wird man in dem Wasser neben dem Ammoniak noch sonstige eigenartige Bestandteile des verunreinigenden Abwassers finden.

b) Die salpetrige Säure in einem Wasser rührt entweder von einer Reduktion der Salpetersäure oder von einer unvollständigen Oxydation des Ammoniaks her. Ihr Vorkommen zeigt daher stets an, daß es dem Wasser oder den Bodenschichten, welche das Wasser durchfließt, an genügendem Sauerstoffzutritt fehlt, und erscheint in solchem Falle die Annahme gerechtfertigt, daß das Wasser bezw. der Boden etwaige Verunreinigungen durch Abfallstoffe nicht mit Sicherheit unschädlich machen kann.

c) Noch bedenklicher als Ammoniak und salpetrige Säure ist das sog. Albuminoid-Ammoniak, weil dasselbe das Vorhandensein leicht zersetzungsfähiger organischer Stoffe anzeigt.

d) Findet sich in einem Wasser als Stickstoffverbindung nur Salpetersäure, so ist dadurch eine vollständige Oxydation der Stickstoffverbindungen erwiesen. Kommt dieselbe aber in größeren Mengen vor, besonders gleichzeitig neben viel organischen Stoffen (Permanganatverbrauch), Chloriden, Sulfaten, besonders Kalisalzen und Bakterien, so läßt das auf eine direkte oder indirekte Verunreinigung durch menschliche oder tierische Abfallstoffe schließen, und bleibt dann zu erwägen, ob die vollständige Oxydation und mit ihr ein zuverlässiger Reinigungsvorgang beständig und von Dauer sein wird.

Zur Beurteilung dieser Verhältnisse muß man auch hier die Beschaffenheit des fraglichen Wassers mit der des unbeeinflußten natürlichen Grundwassers der betreffenden Gegend oder des Ortes in Vergleich ziehen.

In Oberflächenwasser ist die Gegenwart von Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure auf ähnliche Vorgänge wie im Grundwasser zurückzuführen, nämlich auf die Zersetzung stickstoffhaltiger Stoffe durch Mikroorganismen und darauf folgende Oxydation, und ist sinngemäß zu beurteilen. Wird jedoch das Oberflächenwasser einer Reinigung durch künstliche Filtration unterzogen, so sind die erwähnten drei ersten Stickstoffverbindungen von geringem Belang für eine etwaige schädliche Wirkung, da die eigentlich schädlichen Stoffe, die pathogenen Keime, durch die Filter zurückgehalten werden. Immerhin aber ist ein solches Wasser kein geeignetes Trinkwasser.

Bei übersandten Proben ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich salpetrige Säure durch Reduktionswirkung gebildet haben kann, wie umgekehrt nachträgliche Oxydationsvorgänge das Bild verändern können.

5. Die Chlorverbindungen rühren im Wasser zum Teil aus den natürlichen Bodenschichten her; in diesem Falle sind sie für die Beurteilung nur dann von Belang, wenn sie in solcher Menge vertreten sind, daß sie den Geschmack des Wassers beeinflussen. Sie können aber auch aus Abfallstoffen bedenklicher Art herstammen; der menschliche und tierische Harn, die Abwässer des Haushalts und der Küche sind reich an Chlornatrium. Besteht letzterer Verdacht, so wird der Chlorgehalt des Wassers in Zusammenhang mit anderen ermittelten Bestandteilen, welche auf derartige Verunreinigungen deuten, wie Ammoniak, salpetrige Säure, verhältnismäßig große Mengen von Salpetersäure, zu prüfen sein; hier werden insbesondere die Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse und der Vergleich des Wassers mit einem bestimmt reinen Wasser gleicher Herkunft die Beweisführung erleichtern.

6. Die Schwefelsäure tritt zunächst in der Verbindung als Gips auf und gibt hierdurch Aufschluß über die geologischen Verhältnisse der Bodenschichten; in den Braunkohlen- und ähnlichen Formationen ist sie oft das Oxydationserzeugnis schwefelhaltiger Verbindungen. In ersterem Falle beeinflußt sie die bleibende Härte des Wassers und ist mit dieser zu beurteilen.

7. Die Kohlensäure in festgebundener Form ist für die hygienische Beurteilung ohne Belang; von Wichtigkeit ist nur die Ermittelung der freien Kohlensäure. Der Befund der halbgebundenen Kohlensäure kann als Kontrolle dienen für die Bestimmung der vorübergehenden Härte, welche letztere dadurch bedingt ist, daß diese Säure aus ihren Verbindungen mit Kalk und Magnesia als solche bei der Siedehitze entweicht, worauf entsprechende Mengen dieser Basen als Monokarbonate ausfallen. Die freie Kohlensäure verleiht dem Wasser einen erfrischenden Geschmack; doch ist ihre Anwesenheit nicht erforderlich, da diese Eigenschaft auch den Bikarbonaten zukommt; im Gegenteil kann sie dadurch, daß sie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff bleilösend wirkt, nachteilig sein.[1])

8. Phosphorsäure ist für gewöhnlich in einem Trinkwasser nicht enthalten; ihr Vorkommen deutet immer auf eine Verunreinigung durch menschliche oder tierische Abgänge hin und ist daher ein Phosphorsäure enthaltendes Wasser zu beanstanden.

9. Schwefelwasserstoff soll in einem für Genußzwecke bestimmten Wasser nicht vorhanden sein, höchstens kann man in Einzelfällen bei Tiefbrunnen Spuren unbeanstandet lassen, wenn dieses Gas im natürlichen Boden durch Reduktion von Sulfaten entstanden ist. Durch Lüftung ist es dann leicht zu beseitigen.

10. Kieselsäure, Tonerde und Eisen geben Aufschluß über die Art der Bodenschichten, mit welchen das Wasser in Berührung gestanden hat. Von besonderer Bedeutung ist nur das Eisen. Wie bereits oben angedeutet wurde, gibt ein geringer Eisengehalt im Einzelfalle zu einer Beanstandung keine Veranlassung, dagegen hat die Verwendung eines Wassers, welches sich bei dem Aufbewahren in nicht ganz gefüllter Flasche unter öfterem Schütteln und Lüften nach 48 Stunden trübt, für Leitungszwecke ihre Bedenken, da in einem solchen Wasser z. B. Crenothrix polyspora gedeiht und zu Verstopfungen des Rohrnetzes führen kann (vergl. S. 844).

[1]) Man sucht die freie Kohlensäure durch Zusatz von Natriumkarbonat oder dadurch zu beseitigen, daß man das Wasser durch Calciumkarbonat (Kalksteingrus) filtriert. Andererseits soll der Luftzutritt in die Leitungsrohre tunlichst verhindert werden.

Der Eisengehalt eines Wassers läßt sich leicht durch Lüftung und Filtration auf eine nicht mehr in Betracht kommende Menge verringern.

Mangan kommt nur selten und dann auch nur in sehr geringen Mengen im Trinkwasser vor.

Es wird demselben eine ähnliche Bedeutung in bezug auf Wachstumsbeförderung von Algen zugeschrieben, wie dem Eisen. Im Einzelfalle dürfte das Vorhandensein sehr geringer Mengen zu einer Beanstandung keine Veranlassung geben.

11. Die Beurteilung eines Wassers hinsichtlich des Gehaltes an Kalk und Magnesia wird am einfachsten, wenn man sich auf die berechneten Härtegrade stützt. Bei gemeinsamen Wasserversorgungsanlagen ist ein Wasser von mittlerer Härte einem solchen von hoher Härte vorzuziehen. Gesundheitliche Bedenken stehen der Verwendung eines harten und auch sehr harten Wassers in der Regel nicht im Wege, wohl aber machen sich bei Verwendung eines solchen Übelstände für den Gebrauch im Haushalte, beim Kochen, Waschen usw. fühlbar. Es dürfte daher stets geraten sein, auf das Eintreten letzterer Übelstände mindestens aufmerksam zu machen, wenn sich die Gesamthärte, in deutschen Härtegraden ausgedrückt, 10—15 nähert.

Im Einzelfalle dürften keine gesundheitlichen Bedenken zu hegen sein, auch Wasser mit noch mehr als 30 Härtegraden — es sind sogar Leitungswässer mit über 50 deutschen Härtegraden im Gebrauch — zuzulassen, da die Erfahrung lehrt, daß diese von den regelmäßigen Verbrauchern gut vertragen werden, wenn sie auch für die an Wasser anderer Beschaffenheit Gewöhnten nicht gleich bekömmlich sind.

12. Die Alkalimetalle sind für die Beurteilung von Wichtigkeit, wenn man ihre Herkunft nicht auf ein natürliches Vorkommen, sondern auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist. So kann Natrium in seiner Chlorverbindung von menschlichen und tierischen Abfällen herstammen und wird dann sinngemäß mit dem Chlor zu beurteilen sein (vergl. No. 5). Ist die Gegenwart von Kalium auf ähnliche Umstände zurückzuführen, so muß man einen strengeren Maßstab anlegen, da bekanntermaßen dieses Alkalimetall vom Boden stark absorbiert wird und demgemäß sein Auftreten im Wasser eine abgeschwächte Absorptionskraft des Bodens anzeigt. Für gewöhnlich beträgt der Kaligehalt in reinen Wässern nur wenige Milligramm, durch häusliche Abgänge verunreinigte Wässer enthalten dagegen größere Mengen Kali.

13. Blei soll in einem für Genußzwecke bestimmten Wasser nicht vorhanden sein. Bei der Verwendung von Bleiröhren für Hausleitungen empfiehlt es sich, das in den Röhren gestandene Wasser vor dem Gebrauch durch Ablaufenlassen zu entfernen.

Die Lösung von Blei erfolgt vorwiegend durch Vermittelung von Sauerstoff und freier Kohlensäure; an den Lötstellen der Rohre wird diese durch galvanische Wirkung begünstigt. Auch alle an organischen Stoffen reichen und gleichzeitig weichen Wässer sind für Leitungszwecke von vornherein bedenklich, weil sich in denselben leicht freie Kohlensäure neben Sauerstoff bilden kann. Man hat zur Verhütung des Bleiangriffes vorgeschlagen, die Bleirohre durch Behandeln mit kieselsäurehaltigem Wasser mit einer Schutzdecke von Bleisilikat oder durch Behandeln mit Schwefelnatrium mit einer Schutzdecke von Schwefelblei zu versehen, aber ohne Erfolg; auch eine innere Verzinnung der Bleirohre oder die Anwendung von Zinnrohren mit Bleimantel haben sich nicht bewährt. Am zweckmäßigsten würden Zinn- oder Messingrohre sein, aber sie sind zu teuer. Man wird daher noch immer auf die Anwendung von Bleirohren für die Wasserleitungen angewiesen sein und vor allem auf die Beseitigung der freien Kohlensäure nach No. 7 Anm. 1 bedacht sein müssen.

Geringe Spuren von Zink und Kupfer, wie solche bei der Verwendung galvanisierter Eisenröhren oder Kupferröhren im Wasser vorkommen, dürften zu einer Beanstandung keine Veranlassung geben.

14. Die Menge des freien Sauerstoffes läßt insofern einen Schluß auf die Reinheit eines Wassers zu, als sie in dem Maße geringer wird, in welchem oxydationsfähige Stoffe vorhanden waren. Die Bestimmung des freien Sauerstoffs ist ferner von Bedeutung für die Möglichkeit der Bleilösungsfähigkeit des Wassers; sie kann ferner Aufschluß geben über die Abnahme des Eisengehaltes des Grundwassers in gewissen Tiefen des Bodens, bis zu

welchen der Sauerstoff eindringt und das lösliche Oxydulhydrat zu unlöslichem Oxydhydrat oxydiert, in welcher Form das Eisen durch die filtrierende Wirkung des Bodens mechanisch zurückgehalten wird.

B. In mikroskopischer Hinsicht.

Da ein gutes Trink- und häusliches Gebrauchswasser hell und klar sein soll, so sind schon aus dem Grunde alle mikroskopisch im Bodensatz erkennbaren Stoffe, besonders organischer Art, bedenklich, und zwar um so mehr, je reicher die Schwebe- und Sinkstoffe an den erwähnten pflanzlichen oder tierischen Lebewesen sind.

Im allgemeinen kann angenommen werden:

1. Daß ein Wasser, welches neben Crenothrix und anderen Pilzfäden, sowie neben Infusorien viel Diatomeen enthält, Zuflüsse von mehr pflanzlichen Zersetzungsherden erhalten hat; ein solches Wasser ist zwar unrein, aber deswegen noch nicht gesundheitsschädlich oder -gefährlich.

2. Finden sich aber neben den chemischen Anzeichen der Fäulnis auch die verschiedensten Pilzfäden, Zoogloeen von Bakterien, Infusorien und Radiolarien aller Art oder gar körperliche Verunreinigungen, welche durch ihre Herkunft bedenklich sind, wie Abfallstoffe aus der Küche, dem Haushalt, Reste von Kot u. dergl., so kann ein solches Wasser in besonderen Fällen direkt gesundheitsschädlich werden und ist dann die Beanstandung hiermit zu begründen.

Im übrigen sei bezüglich der Beurteilung nach dem mikroskopischen Befunde auf die Angaben in dem Abschnitt II No. 5 S. 840 verwiesen.

C. In bakteriologischer Hinsicht.

Die gewöhnlich im Wasser vorkommenden Bakterien sind an und für sich nicht gesundheitsschädlich; ihre Zahl ist aber ein Maßstab für die größere oder geringere Reinheit eines Wassers, denn jede Verunreinigung, abgesehen von solchen aus manchen industriellen Betrieben, deren Nachweis leicht chemisch gelingt, bedingt eine Vermehrung der Keime.

Eine große Anzahl von Bakterien deutet also fast immer auf die Möglichkeit einer Infektion hin. Solche Infektionsmöglichkeit ist aber bei allen Oberflächenwässern, Bächen, Flüssen, Seen gegeben, namentlich erstens bei solchen stark bewohnter Gegenden — solche Wässer sollen, wenn sie sonst chemisch rein sind, nur nach genügender Filtration genossen werden — oder zweitens bei Brunnen, welche gegen das Eindringen von Staub von oben her nicht genügend geschützt sind, oder drittens durch Zuflüsse stark bakterienhaltiger Wässer. Oberflächenwässer und Brunnenwässer, welche chemisch gut und nicht durch faulige Zuflüsse verunreinigt sind, können daher zum Genusse zulässig gemacht werden, erstere durch Filtration, letztere durch genügenden Abschluß von oben. Wässer aber, welche Zuflüsse von Fäulnisherden erhalten, sind vom Genusse auszuschließen oder es müssen, wenn es Wässer aus Brunnen sind, diese gründlich gereinigt und so umgebaut werden, daß derartige Zuflüsse überhaupt nicht mehr stattfinden können.

Als Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Gebrauchswassers auf Grund des bakteriologischen Befundes können folgende dienen:

1. Ein reines gutes Wasser soll nur wenige Bakterien oder Keime von Mikrophyten enthalten.

In einem reinen Grundwasser aus nicht verunreinigten Bodenschichten übersteigt bei tadelloser Anlage die Anzahl der Keime von Mikrophyten selten 50 für 1 ccm. Ist die Anlage aber keine völlig vollkommene, so kann die Zahl der Keime bedeutend — auf 100 bis 200 Keime in 1 ccm — anwachsen. Ähnliche Verhältnisse können bei neuen und umgebauten Anlagen vorkommen, besonders, wenn erhebliche Erdbewegungen stattgefunden haben. In anderen Fällen kommen aber, so besonders im Wasser aus dem Schiefergebirge, mehrere hundert und mehr Mikrophytenkeime in 1 ccm vor, ohne daß diese schädlich sind. In diesen letzteren Fällen ist jedoch darauf hinzuweisen, daß solche Wässer nicht gleichmäßig gut filtriert sind, und damit die Möglichkeit einer Infektion nicht unbedingt ausgeschlossen ist.

2. Schwankt die Anzahl der Bakterien, d. h. ist sie zu gewissen Zeiten höher als zu anderen Zeiten, so ist das ein Zeichen für zeitweise besondere Verunreinigungen eines

Wassers, sei es aus den Bodenschichten, oder durch besondere Zuflüsse, oder durch ungenügend wirkende Filtration.

3. Ein Wasser, welches pathogene Mikroorganismen enthält oder begründeten Verdacht für das Vorhandensein derselben gibt, ist stets vom Genuße auszuschließen.

Über die Beurteilung eines Wassers nach den Bakterienarten vergl. die Angaben in Abschnitt II S. 832.

D. Gesamtbeurteilung auf Grund des chemischen und bakteriologischen Befundes.

1. Trifft bei einem Wasser hohe Keimzahl mit dem Vorhandensein von Ammoniak, salpetriger Säure, großen Mengen gelöster organischer Stoffe (hoher Permanganatverbrauch, Schwärzen des Abdampfrückstandes bei dem Erhitzen und Vorhandensein von Albuminoid-Ammoniak usw.) zusammen, so muß das Wasser unbedingt verworfen werden.

2. Liegt hoher Keimgehalt einerseits und liegen andererseits keinerlei belastende Umstände hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung vor, so ist die Annahme berechtigt, dass das Wasser rein ist. Die hohe Keimzahl kann dann bedingt sein durch Fehler in der Wassergewinnungsanlage. In einem solchen Falle muß zunächst die Wassergewinnungsanlage einer genauen Musterung unterworfen werden.

3. Ist ein Wasser verhältnismäßig reich an gelösten Bestandteilen im Gesamten und weist es hohe Gehalte an Nitraten und Chloriden auf, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ammoniak und mittleren Mengen an gelösten organischen Stoffen, so entstammt das Wasser einem verunreinigten Boden, wie er sich als Untergrund von Städten, Gehöften usw. häufig findet. Ein solches Wasser kann bei einer einzelnen Untersuchung niedere Keimzahlen geben, aber bei einer Wiederholung hohe, ja auch sehr hohe Keimzahlen. Wenn man bei niederem Keimgehalt auf Grund einer einmaligen Untersuchung ein solches Wasser auch nicht geradezu beanstanden muß, so dürfte es doch stets geraten sein, darauf hinzuweisen, daß ein solches Wasser unter anderen Verhältnissen verunreinigt werden kann. Denn während zu einer Zeit die Filtrationsfähigkeit des Bodens noch eine genügende war, kann sie unter veränderten Verhältnissen nicht mehr ausreichen, und dann kann eine Verunreinigung des Wassers eintreten.

4. Die alleinige örtliche Besichtigung einer Wasserversorgungsquelle (Brunnen) kann niemals einen sicheren Aufschluß über die Beschaffenheit eines unterirdischen Wassers geben, oder nur dann, wenn direkte Zuflüsse äußerlich sichtbar sind

Anhang. Bei der Wichtigkeit einer richtigen Wasserversorgung, auch für einzelne Haushaltungen, mögen hier einige Hauptgesichtspunkte[1]) aufgeführt werden, welche bei der Anlage eines Brunnens zu beachten sind:

1. der Brunnenmantel muß bis in die wasserführende Schicht hinein oder mindestens 6 m tief vom umgebenden Erdboden aus, wasserdicht sein;

2. der Brunnenmantel muß bis in die wasserführende Schicht wasserdicht an das umgebende Erdreich, das Aushubgelände, angeschlossen werden, so daß

3. nur der offene Boden des Schachtes wasserdurchlässig ist und allein als Eintrittsstelle für das Grundwasser dient.

In der Fig. 317 sind M^1 Bruchsteine und M^2 Ziegelsteine; beide sollen zur Dichtung in Zement- oder Traßmörtel gelegt und der ganze Brunnenmantel innen glatt mit Zementmörtel verputzt sein. Der Raum zwischen dem Aushubgelände und dem Brunnenmantel wird am besten mit Lehm, Letten, Ton oder selbst mit Zement oder Traß ausgestampft;

4. die ganze Umgebung muß so nivelliert werden, daß alles auffallende Wasser und aller Schmutz durch natürliches Gefälle stets vom Brunnen weg und niemals zu ihm hingeführt wird (wie es die Lage des Hofpflasters St und der Steinplatten Pl' in der beigegebenen Figur wiedergeben);

5. die wasserdichte Brunnenwand muß den Erdboden etwas überragen in Form eines mindestens 15 cm hohen Brunnenkranzes pl;

6. der Kessel oder Schacht des Brunnens muß auf dem Brunnenkranze pl durch in Zement gelegte, mit Falz zusammenstoßende Steinplatten Pl oder durch gußeiserne Decke

[1]) Vergl. F. Hüppe, Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1889, 32, 15.

sicher abgeschlossen sein, welche Gedecke den Brunnenkranz mit ableitendem Gefälle überragen müssen. Diese Deckplatten müssen aber zur Ermöglichung der Zirkulation der Außenluft mit der Schachtluft Öffnungen L haben. Damit durch diese Öffnungen keine Verunreinigung des Kessels erfolgen kann, muß

7. das Brunnen- oder Pumphaus BrH dicht aufgesetzt werden, dessen Innenraum mit der Außenluft durch die Ventilationsöffnung V in Verbindung steht, welche durch ein feines Drahtgitter geschlossen ist;

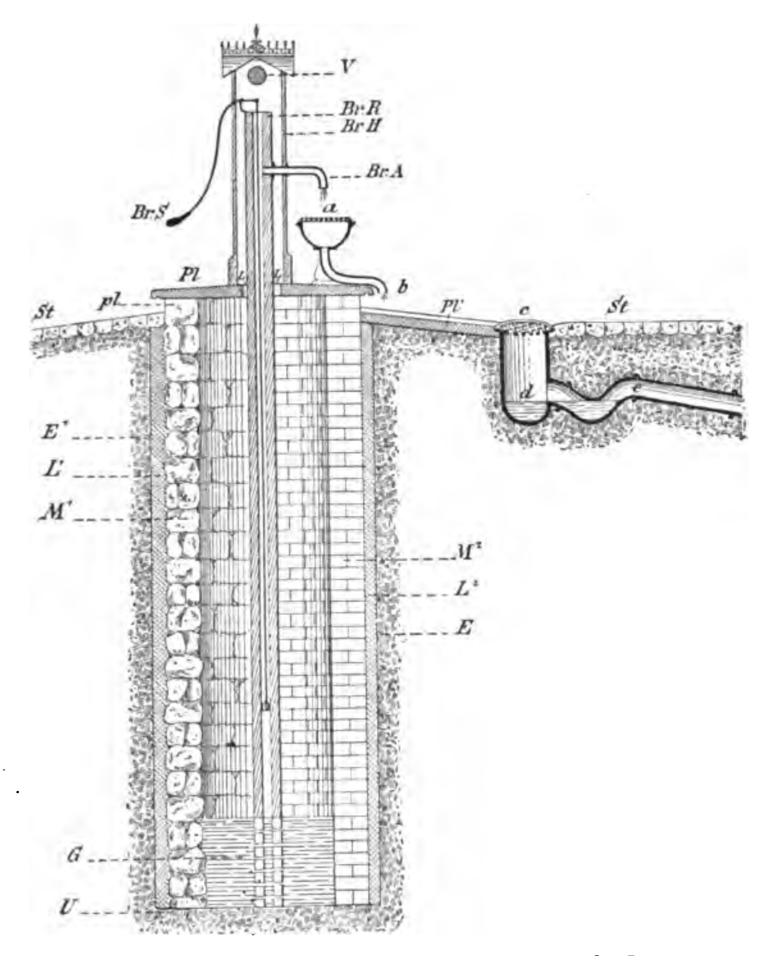


Fig. 317. Ein hygienischen Anforderungen entsprechender Brunnen.

8. das aus dem Brunnenauslauf Br A ausfließende Wasser muß sicher vom Brunnen weggeführt werden. Zu diesem Zwecke muß das aus dem Ausgusse a abfließende Wasser b direkt auf die schräg abfallenden Platten gelangen können.

B. Untersuchung von Schmutzwässern.

Für die große Anzahl von Schmutzwässern läßt sich zwar keine Anleitung zur Untersuchung geben, welche in jedem einzelnen Falle zur Richtschnur dienen

könnte; denn die zu beantwortenden Fragen sind gar zu mannigfaltig und womöglich in jedem besonderen Falle verschieden. Aber es gibt wenigstens eine Art von Schmutzwässern, deren Untersuchung von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus besprochen werden kann, nämlich die mit mehr oder weniger reichlichen Mengen organischer, fauliger oder fäulnisfähiger Stoffe.

Diese Art Schmutzwässer haben in landwirtschaftlicher Hinsicht ein mehrseitiges Interesse, einerseits weil auch die Abwässer der landwirtschaftlichen Nebengewerbe zu dieser Gruppe gehören, andererseits weil sie zwar schädlich für Fischzucht, Viehtränke, Waschen, Spülen usw. sind, aber doch auch wieder Vorteile für die Landwirtschaft bringen können, wenn sie z. B. zur Berieselung benutzt werden.

Die sonstigen Schmutzwässer mit vorwiegend mineralischen und in landwirtschaftlicher Hinsicht schädlichen Verunreinigungen (z. B. freien Mineralsäuren, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Rhodanammonium (Gasfabriken), Ferro-, Zink-, Kupfersulfat bezw. -nitrat, Ferrochlorid usw. usw.) bieten bei der Untersuchung für den Chemiker weniger Schwierigkeit und werden im allgemeinen unter Berücksichtigung der abnormen Bestandteile wie gewöhnliches Wasser untersucht.

Die Schmutzwässer mit größeren Mengen organischer Stoffe zeigen indes von den normalen Eigenschaften verschiedene Abweichungen, welche einer besonderen Berücksichtigung bedürfen.

Vielfach wird darüber geklagt, daß die Untersuchungen verschiedener Chemiker gerade von dieser Art „Abwässer" erhebliche Unterschiede zeigen und zu Unzuträglichkeit geführt haben. Das hat einerseits in der Art der Probenahme, andererseits in der Art der Untersuchung seine Ursache. Aus dem Grunde sind auch hier einheitliche Verfahren von Belang.

I. Probenahme.

Als allgemeine Grundsätze müssen gelten:

1. nur die von Sachverständigen selbst entnommenen Proben sind für gerichtliche oder im Verwaltungswege erforderlichen Untersuchungen maßgebend;
2. die verwendeten Glasgefäße (Flaschen) und Korke müssen durchaus rein und die entnommenen Proben genügend groß sein (meistens sind 4—6 l des betreffenden Wassers erforderlich);
3. die verwendeten Glasgefäße und Korke müssen jedesmal mit dem betreffenden Wasser vor dem Füllen mehrmals durch- oder ausgespült werden.

Als Glasgefäße benutzt man am zweckmäßigsten Weinflaschen (6—8 Stück und mehr) für jede Probe; die Weinflaschen werden in einer Kiste untergebracht, die mit gepolsterten passenden Fächern versehen ist, in welche die Flaschen aufrecht hineingestellt werden können. Die Etiketten mit Bezeichnung der Probe werden an den Hals der Flaschen geklebt, so daß sie während des Versandes durch die Polsterung nicht abgescheuert werden. In Ermangelung von solchen gepolsterten Packkisten können auch Strohhülsen benutzt werden.

4. Die entnommenen Proben müssen einem wirklichen Durchschnitt des betreffenden Wassers entsprechen.

Diese Forderung ist die wichtigste, aber auch die am schwierigsten zu erfüllende. Es sind zu dem Zwecke je nach der Art des Abwassers und den örtlichen Verhältnissen verschiedene Punkte zu berücksichtigen und muß hier vor allen Dingen der Sachverständige mit größter Umsicht verfahren.

1. Probenahme eines Schmutzwassers selbst. Für diese ist zu berücksichtigen:

a) Ob das Schmutz- oder Abwasser den ganzen Tag beständig in derselben Beschaffenheit abfließt.

In diesem Falle kann die Probe zu einer beliebigen Zeit des Tages entnommen werden.

b) Ob das Schmutzwasser zwar beständig, aber mit ungleicher Beschaffenheit abfließt (wie z. B. bei städtischem Abwasser, bei welchem Menge wie Schmutz in den Morgenstunden bis gegen Mittag am größten sind, gegen Abend nochmals einen Höchstbetrag erreichen, um in der Nacht bis zu den ersten Morgenstunden auf einen Niedrigstwert herunterzugehen).

Um in solchen Fällen gute Mittelproben zu erhalten, ist es erforderlich, entweder von Zeit zu Zeit (alle 15 Minuten während etwa 2 Stunden und womöglich zu verschiedenen Tageszeiten) eine Weinflasche vollzufüllen, die Einzelproben später in ein entsprechend großes Gefäß zusammenzugießen und das Gemisch zur Untersuchung zu verwenden; oder von Zeit zu Zeit mit einem Schöpfgefäß Proben in ein größeres, vorher gut gereinigtes, mit dem Abwasser nachgespültes Faß zu geben, den Gesamtinhalt nach der Probenahme gehörig durchzumischen und hiervon Probe für die Untersuchung zu entnehmen.

c) Ob ein Schmutzwasser nur während einer gewissen Zeit des Tages oder bei Nacht oder stoßweise abfließt (wie z. B. die meisten Steinkohlengrubenwässer).

In diesem Falle ist die Probe zu der Zeit zu entnehmen, wo das Schmutzwasser abgelassen wird. Nötigenfalls muß sich der Sachverständige sogar bei Nacht und ohne Wissen des Angeschuldigten hierüber Gewißheit verschaffen; ist letzteres bei weiteren Entfernungen nicht immer möglich, so kann der Sachverständige unter Umständen einen Vertrauensmann hinzuziehen und diesen mit genauen Anweisungen versehen.

Es ist aber darauf hinzuwirken, daß die Schmutzwässer beständig und in kleineren Mengen abgelassen werden; denn dadurch kann unter Umständen einer zu starken Verunreinigung der öffentlichen Gewässer vorgebeugt werden.

d) Ob es sich bei der Verunreinigung eines bestimmten Wassers um ein oder mehrere Schmutzwässer handelt.

Es müssen dann selbstverständlich von allen diesen Schmutzwässern, die in Betracht kommen können, unter Berücksichtigung der Stellen Proben entnommen werden.

In diesem Falle sind auch die Mengenverhältnisse der einzelnen Schmutzwässer besonders zu ermitteln.

e) Wenn es sich darum handelt, gleichzeitig die Wirkung eines Reinigungsverfahrens (sei es Berieselung oder chemische Fällung mit mechanischer Abklärung) festzustellen, so ist zu berücksichtigen, daß das abfließende gereinigte Wasser dem auf- oder einfließenden Wasser entsprechen muß.

Hat man z. B. die Durchschnittsprobe von dem ungereinigten Wasser alle 10 Minuten von 8—10 Uhr vormittags geschöpft und gebraucht das Wasser z. B. 3 Stunden, um die Reinigungsanlage (sei es Rieselfläche oder Klärvorrichtung) zu durchfließen, so beginnt man mit der Probenahme des gereinigten Wassers 3 Stunden nach Anfang der ersten Probenahme des ungereinigten Wassers, also erst um 11 Uhr, und setzt diese, indem man ebenfalls alle 10 Minuten gleichgroße Einzelproben schöpft, bis 1 Uhr fort usw.

Als Hilfsmittel zur Erkennung, ob das abfließende gereinigte Wasser dem ungereinigten entspricht, kann unter Umständen ein Indikator (vergl. S. 804) dienen; meistens benutzt man dazu den Chlorgehalt; derselbe muß in der ein- bezw. auf- und abfließenden Probe Wasser gleich sein.

2. Probenahme des verunreinigten Wassers. Es genügt nicht, in einem fraglichen Abwasser allein schädliche Bestandteile nachgewiesen zu haben, sondern es ist auch meistens der direkte Beweis zu erbringen, daß ein Fluß-, Bach- oder Stauwasser, welches verunreinigt sein soll, durch Aufnahme des Abwassers eine schädliche Beschaffenheit angenommen hat bezw. annimmt. Denn die schädlichen Stoffe wirken nur von einer gewissen Menge an, und dann wieder jeder in einem verschiedenen Grade schädlich.

Zu dem Zweck sind Proben zu entnehmen:

a) Oberhalb der Einmündungsstelle und zwar tunlichst nahe derselben, aber nicht so nahe, daß infolge Rückstaues bereits eine teilweise Vermischung mit dem betreffenden Abwasser stattgefunden haben kann.

b) Unterhalb der Einmündungsstelle, und zwar so weit unterhalb, daß eine vollständige und gleichmäßige Vermischung des Abwassers mit dem Flußwasser usw. stattgefunden hat.

Krümmungen im Flußlaufe, Stauvorrichtungen, Strauchwerk und dergl. begünstigen die Durchmischung. Bei kleineren Bächen kann man auch durch Hineinwerfen von Strauchwerk die Durchmischung befördern.

Bei einem größeren Fluß in einem flachen Flußbett ohne diese Verhältnisse mit geringer Stromgeschwindigkeit kann das Abwasser mit dem Flußwasser oft meilenweit fließen, ohne daß sich beide völlig durchgemischt haben.

Auch kann das Wasser aus verschiedenen Tiefen des Wasserlaufes (an der Oberfläche, in den Mittelschichten und am Boden) verschieden sein, besonders wenn das Haupt- und Zuflußwasser verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen.



Fig. 318. Schöpfgefäß für Entnahme von Wasser aus Flüssen usw.

Unter allen Umständen empfiehlt es sich, in einem derartigen Falle

α) Proben von den beiden Seiten und aus der Mitte des Flußlaufs;

β) wo möglich an der Oberfläche und tiefer unten an den 3 Stellen in folgender Weise zu entnehmen:

Entweder man bindet eine Flasche, und zwar von tunlichst weißem Glase an eine Stange, hält diese an die betreffende Stelle und läßt sie sich direkt füllen oder man wirft ein an einer Kette befestigtes unten in einem Doppelboden mit Blei beschwertes Schöpfgefäß von Zinkblech — oder besser von emailliertem Eisenblech, besonders bei zink- und säurehaltigen Wässern — von nebenstehender Form (Fig. 318) in die betreffende Stelle des Flußlaufs, läßt dieses sich füllen und gießt den Inhalt in eine Flasche von weißem Glase um, nachdem man diese wie das Schöpfgefäß stets vorher mit Wasser von der betreffenden Stelle des Flußwassers ausgespült hat. Beim Umfüllen in die Flasche müssen etwa zu Boden gesunkene Schwebestoffe mit umgefüllt werden.

Ist eine Brücke oder ein Steg vorhanden, so bewirkt man am bequemsten die Probenahme von diesen herab; in anderen Fällen, bei breiten Flußwässern, muß man einen Kahn zu Hilfe nehmen und von diesem aus die Proben wo möglich an 5 verschiedenen Stellen in derselben Breitfläche entnehmen.

Je mehr Einzelproben in der Breite und Tiefe an derselben Flußstelle entnommen werden können, desto besser und zuverlässiger werden die Ergebnisse. Die Einzelproben werden später in einem größeren Glasgefäß miteinander gut durchgemischt und von der Mischung Teilproben zur Untersuchung verwendet.

c) Bei der Probeentnahme unterhalb der Einflußstelle des fraglichen Abwassers hat man darauf zu achten, ob der Fluß zwischen dieser Einflußstelle und der Probeentnahmestelle noch andere Abwässer oder Nebenflüsse aufnimmt.

Man hat dann von jedem Zufluß unterhalb vorschriftsmäßige Proben zu entnehmen und auf schädliche Bestandteile zu untersuchen.

d) Bei stillstehenden Gewässern, bei Teichen und Seen mit gar keinem oder nur geringem Wasserabfluß kann man unter Umständen die Größe der Verunreinigung auch aus der Beschaffenheit und Menge des verunreinigenden Zuflusses ermessen. Hierbei muß aber eine verteilte Probenahme an verschiedenen Stellen und aus verschiedenen Tiefen noch mehr beobachtet werden als bei einem fließenden Gewässer.

e) Bei einem fließenden Gewässer mit vielen rasch wechselnden Zuflüssen von Abwässern und mit vielen Nebenflüssen, kann man unter Umständen die Größe der Verunreinigung durch ein fragliches Abwasser auch dadurch finden, daß man neben der jedesmaligen Zusammensetzung die Menge des Wassers sowohl des Flusses, wie der einzelnen Zuflüsse bestimmt und hieraus die Größe der Verunreinigung bei Niedrig-, Mittel- und Hochwasser berechnet.

Die Wassermengen können in vereinzelten Fällen dadurch ermittelt werden, daß man einen freien Überfall, über welchen sämtliches Wasser abfließt, schafft und dasselbe eine bestimmte Zeit lang in einem untergestellten, ausgemessenen Gefäß auffängt, oder indem man Breite und Tiefe der Wasserschicht des senkrechten Überfalles — nachdem dieser konstant geworden ist — mißt und die Menge des Wassers (Q) nach der Formel berechnet:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

oder

$$Q = b\,{}^2/_3\,\mu \sqrt{2\,g}\,[(h + k)\,{}^2/_3\,k\,{}^2/_3] + \mu\, b\, h_1 \sqrt{2\,g}\,(h + k)\,{}^1/_2,$$

worin μ = Reibungs-Koeffizient von 0,5—0,8,

b = Breite des Überfalles,

$\sqrt{2\,g}$ = Fallgeschwindigkeit nach der ersten Sekunde,

h = Höhe des vollkommenen Überfalles oder Differenz zwischen ruhigem Ober- und Unterwasser,

h_1 = Höhe des unvollkommenen Teiles des Überfalles,

k = Geschwindigkeitshöhe bezw. die der ankommenden Geschwindigkeit entsprechende Druckhöhe bedeutet.

Wenn der Überfall ein vollkommener ist, oder wenn das Unterwasser niedriger steht als die Wehrkurve, dann geht der 2. Teil der Gleichung Q_2 in Q über und es bleibt dann nur der erste Teil der Formel Q_1.

Bei größeren Wasserläufen berechnet man die Menge des Wassers mit Hilfe des Woltmanschen Flügels.

Es empfiehlt sich, die Wassermengen tunlichst stets von einem Hydrotechniker feststellen zu lassen.

f) Unter Umständen — besonders bei Verunreinigungen durch Metallverbindungen — gibt der Schlamm oder der auf Steinen oder Pflanzen haftende Überzug Aufschluß über die Ursache und Quelle der Schädigung.

g) In anderen Fällen können die beschädigten Pflanzen oder Bäume oder die verendeten Fische den Beweis der schädigenden Ursache erbringen.

h) Wiederum in anderen Fällen ist die Fauna und Flora der Gewässer in Betracht zu ziehen (vergl. weiter unten).

3. Vorprüfungen an Ort und Stelle. Als Vorprüfungen sind an Ort und Stelle auszuführen:

a) Die Feststellung des äußeren Ansehens des Wassers; ob es hell und klar oder ob gefärbt und wie getrübt, ob weiß, dunkel. schwarz usw. getrübt ist?

Als einheitliches Maß für den Ausdruck der trüben Beschaffenheit können die mit dem unten beschriebenen Diaphanometer ermittelten Werte dienen.

Man darf sich aber nicht von dem bloßen Aussehen bei der Beurteilung der wirklichen Reinheit oder Unreinheit eines Wassers leiten lassen; denn ein hell und klar aussehendes Wasser kann unter Umständen von schädlicherer Beschaffenheit sein als ein trübe aussehendes Wasser. Auch kann ein an sich klares Wasser in einem schwarz-schlammigen Flußbett schmutzig erscheinen, ohne wesentlich verunreinigt zu sein. Die Frage der Schädlichkeit der trüben Beschaffenheit eines Wassers hängt ganz von der Art der Schwebestoffe und davon ab, ob die trübe Beschaffenheit derart ist, daß durch sie infolge Lichtabhaltung die Flora und damit auch die Fauna bezw. die Fischzucht geschädigt wird.

b) Die Feststellung des Geruches, ob nach Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Rübenwasser, Hefenwasser usw. Zur sicheren Erkennung des Schwefelwasserstoffs hält man einen mit Bleiessig oder mit einer alkalischen Bleiessiglösung getränkten Streifen Papier in die mit Wasser gefüllte Flasche und läßt diesen nötigenfalls einige Zeit unter Bedecken der Flasche darin hängen. Ebenso kann zum weiteren qualitativen Nachweis von Ammoniak Neßlersches Reagens dienen, welches zu dem alkalisch gemachten filtrierten Wasser zugesetzt wird.

c) Die Reaktion ist mittels empfindlichen neutralen Lackmuspapiers festzustellen, welches direkt in das fließende Wasser gehalten wird.

d) Die Temperatur ist mittels eines empfindlichen Thermometers mit Celsius-Graden zu ermitteln und das Thermometer so lange in das fließende Wasser zu halten, bis der Stand des Quecksilbers sich nicht mehr ändert.

e) Die freien Gase und flüchtigen Säuren. Ist es von Belang, in einem Wasser die Menge der freien Gase und flüchtigen Säuren, wie Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure usw. quantitativ zu bestimmen, so müssen dieselben entweder an Ort und Stelle bestimmt, oder doch so gebunden werden, daß ihre Menge während des Versandes keine Veränderungen erleidet. So kann Sauerstoff nach dem Verfahren von Winkler, Kohlensäure durch Zusatz von kohlensäurefreiem Kalkwasser, Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Cadmiumchlorür oder arsenigsaurem Natrium und Alkali, Salzsäure durch Silberlösuug usw. gebunden und die weitere chemische Untersuchung im Laboratorium ausgeführt werden.

f) Salpetrige Säure. Die salpetrige Säure muß ebenfalls, wenn sie besonders in Betracht kommt, an Ort und Stelle bestimmt werden.

In den meisten Fällen genügt eine qualitative Prüfung in dem nötigenfalls filtrierten Wasser mittels Jodkalium, etwas frischem Stärkewasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder mit Metaphenylendiamin (vergl. S. 810 u. ff.).

g) Die bakteriologische Untersuchung. Dieselbe muß an Ort und Stelle in Petrischen Schalen angestellt werden; die einzelnen Arten von Bakterien auf den Nährplatten werden später im Laboratorium in üblicher Weise ermittelt. Unter Umständen können auch größere Proben des betreffenden Wassers in besonders gereinigten und sterilisierten Glasflaschen entnommen, müssen dann aber sorgfältigst in Eis verpackt werden, um sie im Laboratorium weiter untersuchen zu können (vergl. S. 834 und 838).

h) Haltbarmachung der Proben. Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Abwässer mit viel organischen stickstoffhaltigen Stoffen, empfiehlt sich nicht nur für den Versand, sondern auch für die Aufbewahrung im Laboratorium der Zusatz von Frischhaltungsmitteln. K. Farnsteiner, P. Buttenberg und O. Korn[1]) schlagen für den Zweck vor, auf 1—2 l des unfiltrierten Wassers 2 ccm Chloroform zuzusetzen und das so haltbar gemachte Wasser zur Bestimmung des Abdampfrückstandes, der Schwebestoffe, des Glühverlustes, der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Chlors zu verwenden, dagegen die Bestimmung der Oxydierbarkeit, der organischen Stickstoffverbindungen, des Ammoniaks und organischen Kohlenstoffs in einem anderen Teile des Abwassers vorzunehmen, welcher vorher filtriert und dann auf je 1 l Filtrat mit 2 ccm $25\,^0/_0$-iger Schwefelsäure versetzt worden ist.

H. Große-Bohle[2]) zeigt, daß sich in dem mit Chloroform haltbar gemachten Schmutzwasser suspendierte organische Stoffe, organischer Kohlenstoff und organischer Stickstoff fehlerlos bestimmen lassen. Auch die Bestimmung der Oxydierbarkeit ist möglich, wenn hierzu nicht mehr als 10 ccm des Wassers erforderlich sind. Gleichzeitig muß aber mit dem gleichen Volumen eines gleiche Mengen Chloroform enthaltenden Wassers ein blinder Versuch gemacht und die hierfür gefundene Menge Kaliumpermanganat in Abzug gebracht werden. Eine etwaige Zunahme des Abwassers an Mineralstoffen beim Aufbewahren kann nach H. Große-Bohle aus dem Glase der Flasche herrühren.

II. Chemische Untersuchung.

Bei der eigentlichen chemischen Untersuchung im Laboratorium sind vorab folgende Punkte zu beobachten:

a) Die chemische Untersuchung muß tunlichst gleich nach der Probenahme erfolgen; nötigenfalls ist anzugeben, wann nach der Probenahme die Untersuchung vorgenommen ist; ob und wie die Wässer haltbar gemacht sind?

---

[1]) K. Farnsteiner, P. Buttenberg und O. Korn, Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser. München und Berlin 1902, 4.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 969.

Nicht nur die Abwässer mit viel organischen Stoffen zersetzen sich selbst in gut verschlossenen Flaschen, besonders im Sommer, ungemein schnell, sondern auch in Abwässern mit vorwiegend mineralischen Bestandteilen können sich beim längeren Aufbewahren Umsetzungen vollziehen, die auf die Beurteilung von Einfluß sein können.

b) Die von demselben Wasser bezw. von derselben Stelle entnommenen Einzelproben sind in eine größere reine Flasche umzufüllen, durchzumischen und hiervon Teilproben nach jedesmaligem Durchmischen zu entnehmen.

c) Die vorhin aufgeführten Vorprüfungen No. 1—6 sind tunlichst alle zu wiederholen bezw. zu kontrollieren.

Was den Geruch anbelangt, so tritt derselbe häufig erst durch Erwärmen auf 40 bis 50° oder durch Umschwenken einer kleinen Probe in einem Becherglase deutlich hervor.

d) Unter Umständen empfiehlt es sich ferner, die Farbe des filtrierten Wassers und deren Veränderlichkeit besonders zu verfolgen, sowie festzustellen, ob das Wasser klar filtrierbar ist, ob und innerhalb welcher Zeit die Schwebestoffe sich absetzen.

e) Die Untersuchung muß nach vollständig gleichen, in einem Streitfalle von den betreffenden Chemikern jedesmal vorher zu vereinbarenden Verfahren erfolgen. Die Vereinbarung muß sich vorwiegend auf die Art der Bestimmung der Schwebe- und gelösten Stoffe, Länge des Trocknens der Rückstände, Bestimmung der organischen Substanz, des organischen und Ammoniak-Stickstoffs, Schwefelwasserstoffs usw. erstrecken.

Hierbei sei noch besonders betont, daß man bei Bestimmung der organischen Stoffe durch Kaliumpermanganat nicht nur je nach dem Verdünnungsgrad, sondern auch je nach der Menge des ursprünglich zugesetzten Kaliumpermanganats in saurer oder alkalischer Lösung sehr verschiedene Ergebnisse erhält.

f) Die chemische Untersuchung soll nur auf die Bestandteile, welche für die jedesmal zu beantwortende Frage von wirklicher Bedeutung sind, ausgedehnt werden.

1. Gesamte gelöste Stoffe sowie organische und unorganische Schwebestoffe. Die Schwebestoffe bezw. das schmutzige Aussehen eines Wassers werden meistens für schädlicher angesehen als sie in Wirklichkeit sind. Es empfiehlt sich daher, deren Art durch eine genaue Untersuchung festzustellen.

a) Eine Menge von 250—1000 ccm (je nach dem Gehalt an Schwebestoffen) wird durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, das Filter 2-mal mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen, darauf bei 100—105° getrocknet, gewogen und eingeäschert. Die Asche minus Filterasche gibt die Menge der mineralischen Schwebestoffe, Gesamtrückstand minus Gesamtasche die Menge der organischen Schwebestoffe.

Hat man genügend große Goochsche Platintiegel zur Verfügung (vergl. S. 250), so kann man sich zweckmäßig dieser unter gleichzeitiger Benutzung eines Aspirators bedienen. Der als Filter benutzte Asbest muß völlig rein, d. h. tunlichst mit Salzsäure ausgekocht und geglüht sein.

Sollen die mineralischen Schwebestoffe näher untersucht werden, so löst man den Aschenrückstand in Salzsäure (oder Salpetersäure zur Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren) und verfährt wie sonst.

Das Gesamtfiltrat einschl. Waschwasser oder ein aliquoter Teil desselben wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, 2 Stunden bei 100—105° im Trockenschrank nachgetrochnet und gewogen. Darauf wird der Rückstand — nötigenfalls mit den S. 195 angegebenen Hilfsmitteln — geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist, mit Ammoniumkarbonatlösung angefeuchtet, getrocknet, schwach erhitzt und wieder gewogen. Letzteres Gewicht gibt die Menge der gelösten Mineralstoffe, ersteres Gewicht minus letzterem die Menge der organischen Stoffe, d. h. richtiger des Glühverlustes; denn dieser besteht unter Umständen auch zum Teil aus Ammonsalzen und chemisch gebundenem Wasser, welches durch Trocknen bei 100—105° nicht

fortgeht. Bei Gegenwart von viel Gips und Chloriden ist die letztere Menge sogar sehr erheblich, so daß der Glühverlust keinen Maßstab für die Menge der organischen Stoffe abgeben kann.

b) Vorstehendes Verfahren zur Bestimmung der Schwebestoffe ist aber unter Umständen langwierig und nicht genau, wenn, wie häufig, die betreffenden Schmutzwässer schlecht filtrieren; denn dann erfährt das Wasser schon während der Filtration eine Veränderung, welche das Ergebnis beeinträchtigt.

Man kann dann auch in der Weise verfahren, daß man einen Teil des gut durchgeschüttelten Wassers durch ein trocknes Faltenfilter filtriert und je 100—250 ccm des unfiltrierten und des filtrierten Wassers auf dem Wasserbade eintrocknet, 2 Stunden bei 100—105° trocknet, wägt, die beiden gewogenen Rückstände bis zum Weißbrennen glüht, mit Ammoniumkarbonat durchfeuchtet, eintrocknet, zum Verjagen des Ammoniumkarbonats schwach erhitzt und wieder wägt. Die Differenz der Glühverluste des unfiltrierten und des filtrierten Wassers gibt die Menge der organischen Schwebestoffe, sowie die Differenz der Glührückstände des unfiltrierten und des filtrierten Wassers die Menge der unorganischen Schwebestoffe an. Falls ein freien Kalk enthaltendes Abwasser vorliegt, so leitet man erst Kohlensäure bis zum Überschusse ein und verfährt wie sonst; die dem freien Kalk entsprechende Menge Kohlensäure bringt man vom Gesamtrückstand in Abzug.

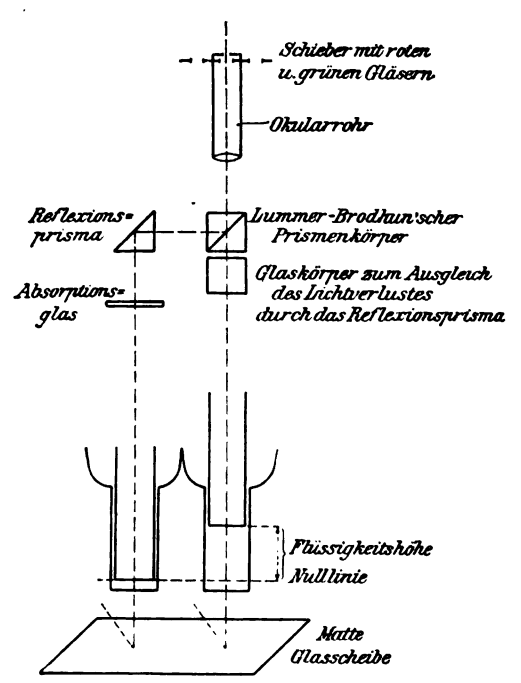


Fig. 319. Schematischer Längsschnitt durch das Diaphanometer.

2. Trübungs- bezw. Durchsichtigkeitsgrad. Das äußere Aussehen (Farbe und Trübungsgrad) gibt in vielen Fällen schon wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung und über die Herkunft eines Wassers. Die Färbung eines Wassers zu beurteilen, bietet keine Schwierigkeit; dagegen läßt die Beurteilung des Trübungs- oder Durchsichtigkeitsgrades dem persönlichen Empfinden zu viel Spielraum; denn die Bezeichnungen für diese Eigenschaften wie „schwach", „ziemlich stark", „stark weißlich trübe", „schwach bezw. stark rot- oder schwarzflockig trübe", opalisierend usw. sind sehr dehnungsfähig. Das oben S. 805 erwähnte Verfahren, den Grad der Durchsichtigkeit mit Hilfe der Snellenschen Schriftprobe No. 1 festzustellen, kann schon einheitlichere Werte liefern, ist aber auch noch recht unzuverlässig. Andere Vorschläge, so von Hazen und Whipple,[1]) als Vergleichsmaß eine Aufschwemmung von Kieselsäure in Wasser oder von Burgeß,[2]) eine Farblösung von Kobaltsulfat und Kalium-

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 6, 566 u. 567.
[2]) Ebenda, 1904, 7, 129.

bichromat, beide von bestimmtem Gehalt zu wählen, sind nur für wenige Färbungen und Trübungen brauchbar und bieten bei der großen Mannigfaltigkeit der Trübungen und Färbungen der Abwässer in zahlreichen anderen Fällen keinen richtigen Vergleich. Diese Übelstände veranlaßten den Verfasser, nach einem Hilfsmittel zu suchen, die Farbentiefe und den Trübungsgrad eines Schmutzwassers durch Messung der Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht auf ein einheitliches Maß zurückzuführen. Dieses glaubt der Verfasser[1]) durch das Diaphanometer, welches von dem Optischen Institut A. Krüß in Hamburg angefertigt wird, erreichen zu können.



Fig. 320. Äußere Ansicht des Diaphanometers.

Die Einrichtung des Diaphanometers beruht wie bei dem Duboscqschen Kolorimeter auf der Anwendung von Tauchröhren und der Vergleichung durch ein Lummer-Brodhun'sches Prisma; sie erhellt aus den Abbildungen Fig. 319 und 320.

Man sieht durch das Okular das Gesichtsfeld durchschnitten durch einen senkrechten Streifen. Dieser erhält sein Licht durch die eine Tauchröhre, die Seitenteile des Gesichtsfeldes werden durch die andere Tauchröhre erleuchtet. Sind beide Helligkeiten gleich, so verschwindet die Begrenzung des Streifens, man hat ein gleichmäßig beleuchtetes Gesichtsfeld.

In der rechten Tauchröhre wird die Flüssigkeitshöhe variiert, um gleiche Beleuchtung herzustellen. Die linke Tauchröhre dient für gewöhnlich nur dazu, gleiche optische Verhältnisse mit der rechten Seite herbeizuführen, nämlich das System Glasplatte — Flüssigkeit — Glasplatte. Der linke Zylinder wird auf Null eingestellt, dann ist in ihm eine Schicht von 10 mm Flüssigkeit wirksam; diese Schicht ist auch im rechten Zylinder unterhalb des Nullstriches vorhanden und es bleibt als Unterschied in der Wirkung der beiden Seiten nur die Länge der im rechten Zylinder über dem Nullstrich vorhandenen Flüssigkeitsschicht übrig.

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, 7, 129 u. 587.

Oberhalb des linken Zylinders können 5 Gläser (Fig. 320 a) vorgeschaltet werden, nämlich das Glas 0, welches eine Lichtdurchlässigkeit von 90% besitzt und nur bei äußerst schwach getrübten Flüssigkeiten zur Verwendung kommt oder die Gläser 1, 2, 3, 4. Jedes dieser Gläser besitzt eine Lichtdurchlässigkeit von 50%, also ein Glas 50%, zwei Gläser 25%, drei Gläser 12,5% und vier Gläser 6,25%. Mit diesen vier Gläsern läßt sich bis zu einer Lichtdurchlässigkeit einer Schicht von 10 mm Dicke von 93% messen, durch das Glas 0 wird eine Erweiterung auf 99% erreicht.

Vor das Okular ist durch einen Schieber ein rotes und ein grünes Glas einzuschalten.

Gebrauchsanweisung. Das Arbeiten mit dem Diaphanometer gestaltet sich trotz der scheinbaren Umständlichkeit der Anordnung sehr einfach.

Das Diaphanometer wird vor einem Fenster so aufgestellt, daß die am Stativ befindliche Milchglasplatte voll durch Tageslicht beleuchtet ist; direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden.

Die Einschaltungsgläser (0, 1, 2, 3, 4) müssen stets sauber geputzt sein, ebenso die Glasgefäße. Von den äußeren Gefäßen können die Füße abgeschraubt und dann die Grundplatten geputzt werden.

Beide Tauchröhren werden auf 100 gestellt und dann so viel Flüssigkeit in die äußeren Zylinder gegossen, daß die Tauchröhren eben eintauchen. Alsdann wird die linke Tauchröhre auf Null gesenkt und dort festgeschraubt.

Blickt man nun durch das auf das Gesichtsfeld eingestellte Okular, so erscheint der mittlere Streifen heller als die Umgebung. Es wird das rote Glas vorgeschoben und darauf werden alle Rauchgläser No. 1, 2, 3, 4 über den linken Zylinder vorgeschlagen. Erscheint alsdann der mittlere Streifen dunkler als die Umgebung, so wird Glas 4, wenn nötig auch Glas 3 und 2 wieder zurückgedreht, bis der mittlere Streifen etwas heller als die Außenteile des Gesichtsfeldes ist. Ist dieses auch bei Glas 1 noch nicht der Fall, so muß Glas 0 benutzt werden. Hierauf senkt man das rechte Tauchrohr, bis Helligkeitsgleichheit erzielt ist, liest an der Teilung der Flüssigkeitshöhe ab und dividiert die abgelesene Zahl durch die Anzahl der benutzten Gläser.

Mit dem so erhaltenen Messungsergebnis entnimmt man aus der Tabelle I, bezw. für das Glas 0 aus der Tabelle II, die Lichtdurchlässigkeit der untersuchten Flüssigkeit für rotes Licht. Dabei wird man zweckmäßig meistens die für eine Schichtendicke von 10 mm angegebene Zahl benutzen, für sehr dunkle Flüssigkeiten ist auch die Lichtdurchlässigkeit für eine Schicht von 5 mm, für sehr klare diejenige für 100 mm Dicke angegeben.

Die gleiche Beobachtung wird alsdann auch mit dem grünen Glase gemacht und ebenso die Lichtdurchlässigkeit für grünes Licht ermittelt.

Da das Verfahren auf der Voraussetzung beruht, daß die Flüssigkeit in ihrer ganzen Länge gleichmäßig ist, so muß man bei trüben Flüssigkeiten, mit rasch sich niederschlagenden Schwebestoffen, möglichst schnell arbeiten.

Aus den beiden Zahlen, welche aus der Tabelle I bezw. II für die beiden Ablesungen in Rot und Grün erhalten werden, wird das Verhältnis Grün/Rot gebildet. Aus der Tabelle III wird der zu diesem Verhältnis gehörige Faktor k entnommen und mit ihm die Durchlässigkeit für Rot multipliziert. (Vergl. die Tabellen S. 863.)

Das so erhaltene Endergebnis stellt die Durchlässigkeit der untersuchten Flüssigkeit für weißes Licht dar.

(Fortsetzung des Textes siehe S. 864.)

Tabelle I

für die Gläser No. 1—4.

Bei Anwendung von mehr als einem Glas muß die eingestellte Flüssigkeitshöhe durch die Zahl der Gläser dividiert werden.

Flüssigkeitshöhe bei Helligkeitsgleichheit	Lichtdurchlässigkeit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeitshöhe bei Helligkeitsgleichheit	Lichtdurchlässigkeit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeitshöhe bei Helligkeitsgleichheit	Lichtdurchlässigkeit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeitshöhe bei Helligkeitsgleichheit	Lichtdurchlässigkeit in Prozenten für eine Schicht von	
	10 mm	5 mm		10 mm	5 mm		10 mm	5 mm		10 mm	5 mm
100	93,3	96,6	37	82,9	91,0	22	73,0	85,4	8,5	44,2	66,5
95	92,9	96,4	36	82,5	90,8	21	71,9	84,8	8	42,0	64,8
90	92,6	96,2	35	82,0	90,6	20	70,7	84,1	7,5	39,7	63,0
85	92,2	96,0	34	81,6	90,4	19	68,4	83,3	7	37,2	61,0
80	91,7	95,8	33	81,1	90,1	18	68,0	82,5	6,5	34,4	58,7
75	91,2	95,5	32	80,5	89,7	17	66,5	81,6	6	31,5	56,1
70	90,6	95,2	31	80,0	89,4	16	64,8	80,5	5,5	28,4	53,3
65	89,9	94,8	30	79,4	89,1	15	63,0	79,4	5	25,0	50,0
60	89,1	94,4	29	78,8	88,8	14	60,9	78,0	4,5	21,4	46,3
55	88,1	93,9	28	78,1	88,4	13	58,7	76,6	4	17,7	42,1
50	87,1	93,3	27	77,4	88,0	12	56,1	74,9	3,5	13,8	37,5
45	85,7	92,6	26	76,6	87,5	11	53,2	72,9	3	9,9	31,5
40	84,1	91,7	25	75,8	86,9	10	50,0	70,7	2,5	6,2	24,9
39	83,7	91,5	24	74,9	86,5	9,5	48,2	69,4	2	3,1	17,6
38	83,3	91,3	23	74,0	86,0	9	46,3	68,0	1,5	1,0	10,0
									1	0,0	3,1

Tabelle II

für Glas No. 0.

Flüssigkeitshöhe bei Helligkeitsgleichheit	Lichtdurchlässigkeit in Prozenten für eine Schicht von		Flüssigkeitshöhe bei Helligkeitsgleichheit	Lichtdurchlässigkeit in Prozenten für eine Schicht von	
	10 mm	100 mm		10 mm	100 mm
100	99,0	90,0	30	96,5	70,4
95	98,9	89,5	25	95,9	65,6
90	98,8	89,0	20	94,9	59,1
85	98,8	88,4	15	93,2	49,5
80	98,7	87,7	10	90,0	34.9
75	98,6	86,9	9	89,0	31,0
70	98,5	86,1	8	87,7	26,0
65	98,4	85,0	7	86,0	22,0
60	98,3	83,9	6	83,9	17,3
55	98,1	82,6	5	81,0	12,2
50	97,9	81,0	4	76,8	7,2
45	97,7	79,1	3	70,4	3,0
40	97,4	76,8	2	59,1	0,5
35	97,0	74,0	1	34,9	—

Tabelle III.

Grün / Rot	k	Grün / Rot	k
0,05	0,11	1,05	1,04
0,10	0,23	1,10	1,08
0,15	0,32	1,15	1,12
0,20	0,38	1,20	1,15
0,25	0,42	1,25	1,19
0,30	0,47	1,30	1,22
0,35	0,51	1,35	1,25
0,40	0,56	1,40	1,28
0,45	0,60	1,45	1.31
0,50	0,64	1,50	1,34
0,55	0,68	1,55	1,37
0,60	0,72	1,60	1,40
0,65	0,76	1,65	1,43
0,70	0,80	1,70	1,46
0,75	0,84	1,75	1,48
0.80	0,87	1,80	1,50
0,85	0.90	1,85	1,53
0,90	0,94	1,90	1,55
0,95	0,97	1,95	1,58
1,00	1,00	2,00	1,60

Beispiel:

Vorgeschlagene Gläser:	Einstellung rot	Einstellung grün	Auf 1 reduziert: rot	Auf 1 reduziert: grün
No. 1, 2, 3	75	59	25,0	19,7
Lichtdurchlässigkeit (nach Tabelle I)			75,8 %	70 %

Grün/Rot 0,92
k (nach Tabelle III) 0,95
Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht 75,8 × 0,95 = 72,0 %.

Das Diaphanometer läßt sich auch als Kolorimeter für Farbstofflösungen verschiedenster Art benutzen. Konzentrierte Lösungen oder Trübungen wirken nur etwas anders als verdünnte, indem erstere selbstleuchtend werden, d. h. die Zahlen für die Lichtdurchlässigkeit der sehr stark getrübten bezw. der sehr stark gefärbten Flüssigkeiten nehmen nicht in demselben Verhältnis zum Gehalt ab, wie dieses bei den wenig getrübten und wenig gefärbten Flüssigkeiten der Fall ist. Darum erhält man aber bei denselben Messungen mit dem Diaphanometer unter sich vergleichbare Werte.

3. Alkalität. Zur Bestimmung der durch freien Kalk, Ammoniak usw. bedingten Alkalität titriert man 200 ccm mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator, indem man dieselbe auf CaO in Milligramm für 1 l ausdrückt.

4. Freie Säuren. Die freien Säuren lassen sich unter Anwendung von Lackmus-Tinktur nur dann mit titrierter Alkalilauge bestimmen, wenn das Wasser als Basen nur Alkalien und alkalische Erden enthält. Sind auch Metalloxyde, z. B. von Eisen, Zink, Kupfer vorhanden, so läßt sich die Menge der freien Säuren nur dadurch feststellen, daß man die Gesamtmenge der Säuren und der Basen bestimmt, auf Salze umrechnet und den verbleibenden Rest als freie Säuren annimmt. Hierbei nimmt man diejenige Säure als ungebunden an, die nach der Natur des Abwassers als im Überschuß vorhanden anzunehmen ist (vergl. No. 16 S. 871).

5. Verbrauch von Kaliumpermanganat bezw. Oxydierbarkeit. Die durch übermangansaures Kalium zu oxydierenden Stoffe werden stets in dem filtrierten Wasser bestimmt. Dabei ist, wenn gereinigtes und ungereinigtes Wasser vergleichend untersucht werden sollen, die Verdünnung so zu wählen, daß zu dem gleichen Volumen verdünnten Wassers annähernd eine gleiche Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung verwendet wird.

Man verdünnt also entweder 25, 50 oder 100 ccm des filtrierten Abwassers auf 1000 ccm und nimmt hiervon entweder 25 oder 50 ccm usw., so daß die Flüssigkeit beim Kochen mit 20 ccm $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung noch gerötet bleibt. Die Oxydation wird in alkalischer und saurer Lösung vorgenommen (vergl. S. 807). Aus der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat wird, da hier außer organischen Stoffen auch größere Mengen Eisenoxydul-, Schwefelverbindungen und Nitrite oxydiert werden können, die zur Oxydation erforderliche Menge Sauerstoff berechnet.

1 ccm $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung = 0,00008 mg Sauerstoff.

In England sind statt vorstehenden allgemeinen Verfahrens noch einige besondere Verfahren zur Messung der Sauerstoffabsorption in Gebrauch, nämlich:[1]

a) Four Hours Test (Vierstundenprobe). 70 ccm des zu untersuchenden Wassers (bezw. mehr bei wenig vorhandener oder weniger bei viel vorhandener organischer Substanz) werden mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 50 ccm Kaliumpermanganat-

---

[1]) Vergl. Farnsteiner, Buttenberg und Korn (l. c.) 13.

lösung, von der 10 ccm = 1,0 mg Sauerstoff entsprechen (0,395 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser),[1]) versetzt und 4 Stunden in einer verschlossenen Flasche unter zeitweisem Umschütteln — wenn oxydierbare Schwebestoffe vorhanden sind — bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Wenn die Permanganatlösung vor Ablauf von 4 Stunden merklich blasser wird, setzt man eine 2. und, wenn nötig, eine 3. Menge obiger Säure und Permanganatlösung zu. Nach Ablauf von 4 Stunden werden einige Tropfen 10%-iger Jodkaliumlösung zugesetzt und die durch das überschüssig zugesetzte Kaliumpermanganat ausgeschiedene Menge Jod durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt; letztere enthält etwa 7 g Natriumthiosulfat in 1 l und ist so eingestellt, daß 25 ccm = 50 ccm Kaliumpermanganat entsprechen; dieses Verhältnis wird vor jedem Versuch durch einen blinden Versuch mit 70 ccm destillierten Wassers, 10 ccm obiger Schwefelsäure und 50 ccm Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Aus dem Unterschiede der zugesetzten und nicht verbrauchten Menge Permanganatlösung berechnet sich die Menge des absorbierten Sauerstoffs.

Anmerkung. Nach Tidy läßt man die obige Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure 2 bezw. 3 Stunden, nach dem „Three Minutes Test (Dreiminutenprobe)“ 3 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, im übrigen aber wird wie bei der „Vierstundenprobe“ verfahren.

b) **Incubator Test (Bebrütungsprobe).** Zuerst wird eine Bestimmung des dem Permanganat in 3 Minuten entzogenen Sauerstoffs ausgeführt, hierauf wird eine Flasche vollständig mit der Probe gefüllt, 6 oder 7 Tage im Brutschrank (bei 27°) gehalten und hiervon wiederum die Sauerstoffabsorption während 3 Minuten wie oben bestimmt. Falls während der Bebrütung Fäulnis stattgefunden hat, wird die Sauerstoffabsorption infolge der gebildeten Fäulniserzeugnisse wie Schwefelwasserstoff usw. eine größere sein; hat das Wasser durch die Bebrütung keine Zersetzung erfahren, sondern ist es frisch geblieben, so wird die Sauerstoffabsorption während 3 Minuten dieselbe sein, wie nach der Bebrütung; ja es kann nach der Bebrütung sogar eine etwas geringere Sauerstoffabsorption beobachtet werden, weil durch die Bebrütung mit Hilfe des gasförmig vorhandenen und des Nitrat-Sauerstoffs eine schwache Oxydation der organischen Stoffe bewirkt werden kann.

Die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches geschieht wie bei a.

6. Organischer Kohlenstoff. Degener[2]) hat früher ein Verfahren angegeben, den organischen Kohlenstoff in einem Schmutzwasser durch Zusatz von Chromsäure zu oxydieren und als Kohlensäure zu bestimmen. Das Verfahren aber hat den Nachteil, daß eine größere Menge Wasser auf 20—30 ccm eingedampft werden muß, wodurch organische Stoffe sowohl verflüchtigt als zersetzt werden können. Verfasser[3]) hat daher folgendes Verfahren als verhältnismäßig einfach und genau in Vorschlag gebracht:

500 ccm des Wassers (oder 250 ccm bei den an organischen Stoffen sehr reichen Wässern) werden, wenn es trübe ist — und das ist bei den städtischen und industriellen Abwässern mit viel organischen Stoffen wohl stets der Fall — durch einen großen Goochschen (Porzellan- oder Metall-) Tiegel (von etwa 100 ccm In-

[1]) Das Wasser soll zur Oxydation der vorhandenen organischen Substanz vorher mit Kaliumpermanganat versetzt werden, bis es sehr schwach rötlich erscheint.

[2]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reiches 1882, 59.

[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901, 4, 193.

halt) mit Asbestfilter unter Anwendung der Saugpumpe schnell[1]) filtriert und der abgesaugte Rückstand im Tiegel mit etwas destilliertem Wasser nachgewaschen.

a) Das Filtrat gibt man in einen Rundkolben k (Fig. 321 links), setzt 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zu und verbindet, wie es Fig. 321 veranschaulicht, mit dem Kühler, aber ohne die Verbindung mit dem übrigen Teil des Apparates herzustellen. Das Wasser wird also — mit offenem Kühlerrohr — zuerst eine halbe Stunde unter fortwährendem Kühlen gekocht, bis alle fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben ist. Darauf läßt man erkalten, setzt 3 g Kaliumpermanganat — in den meisten Fällen genügen auch 2 g —, 10 ccm einer etwa 30%-igen Merkurisulfatlösung[2]) (d. h. 20 g Quecksilberoxyd in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst) sowie noch weitere 40 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und verbindet wiederum mit dem Kühler. Jetzt aber stellt man die Verbindung des Kühlers mit den Rohren a—e her, wie es die Fig. 321 zeigt.

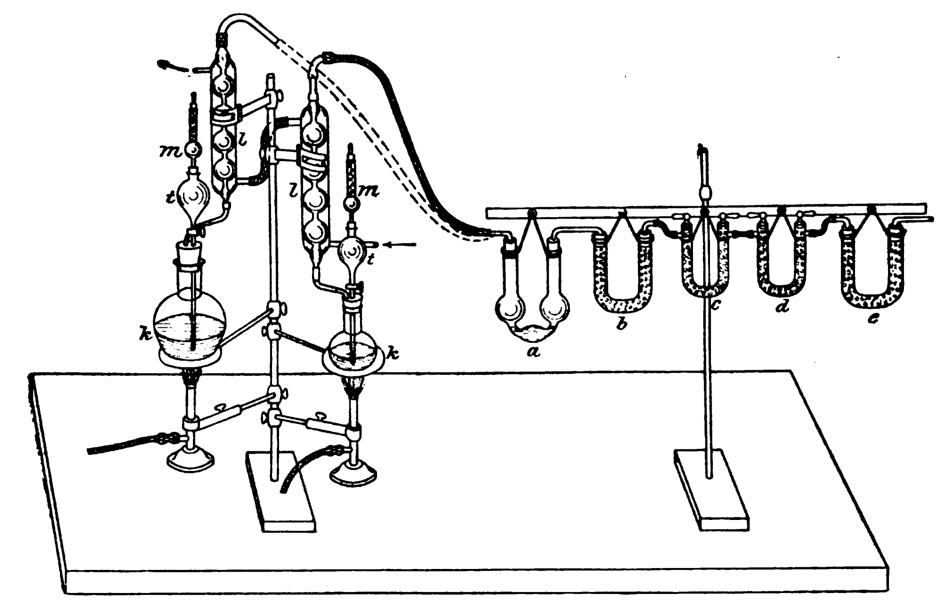


Fig. 321. Apparat zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Wasser.

Das Peligotsche Rohr a ist bis zum unteren Ende der großen Kugeln mit etwa 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, das Rohr b enthält Chlorcalcium, c und d Natronkalk und e zur Hälfte Natronkalk, zur Hälfte Chlorcalcium. Der Kolben k (Fig. 321 links) ist mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Glasrohr zum Kühler führt, während durch die andere Öffnung ein Glastrichterrohr t, welches oben ein mit Natronkalk gefülltes Glasrohr m trägt, bis nahezu auf den Boden des Kolbens reicht; das Glasrohr m soll die von links zutretende Luft von Kohlensäure befreien; der Kühler dient zur Verdichtung der Wasserdämpfe, die Rohre a und b sollen die letzten Reste Wasserdampf beseitigen, während das Rohr e den Zutritt von Wasser

[1]) Bei schwer filtrierenden Flüssigkeiten kann man die Filtration unter Umständen durch Fällen mit einer Lösung von Eisen- oder Aluminiumalaun und Dinatriumphosphat ohne Beeinträchtigung der Ergebnisse unterstützen.

[2]) Diesen Zusatz habe ich deshalb angewendet, weil bekanntlich auch bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl die Quecksilbersalze die vollkommene Verbrennung wesentlich unterstützen.

und Kohlensäure von rechts her abhält. Die Röhrchen c und d dienen zur Bindung der durch die Oxydation gebildeten Kohlensäure; sie werden daher vor und nach dem Versuch gewogen. Der Natronkalk in dem Rohre c bindet die Kohlensäure, wenn die Entwickelung nicht gar zu rasch vor sich geht, sehr vollkommen, so daß das zweite Natronkalkrohr d meistens kaum eine Gewichtsvermehrung zeigt. Auch kann man die Rohre c und d für mehrere Versuche — bis sechs und mehr, je nach den entwickelten Mengen Kohlensäure — benutzen; erst wenn das Rohr d einige Milligramm Gewichtszunahme zeigt, muß der Natronkalk in dem Rohre c erneuert werden.

Man kann auch konzentrierte Kalilauge im Liebigschen Kaliapparat zur Bindung der Kohlensäure verwenden, indes hat Kalilauge den Übelstand, daß sie beim Stoßen der Flüssigkeit, was häufig bei der Oxydation der Schwebestoffe in dem kleinen Kölbchen k stattfindet, leicht verspritzen kann.

Nach Verbindung des Apparates erwärmt man den Kolben k mit kleiner Flamme, so daß nur langsam und gleichmäßig Gasblasen sich entwickeln, in derselben Weise wie bei einer Elementaruntersuchung; den Gang der Gasentwickelung beobachtet man in dem mit wenig konzentrierter Schwefelsäure beschickten Rohr a.

Wenn nach einigem Kochen der Flüssigkeit die Gasentwickelung aufhört und die Flüssigkeit in Rohr a zurückzusteigen beginnt, entfernt man für einen Augenblick die Flamme unter dem Kolben k, verbindet mit einem Aspirator, öffnet den Hahn am Trichterrohr t und leitet so lange — etwa $^1/_2$ Stunde — einen schwachen Luftstrom durch, bis alle Kohlensäure aus dem Apparat entfernt und durch die Natronkalkrohre c und d zur Bindung gelangt ist. Während des Durchleitens der Luft kann der Inhalt in Kolben k anfangs durch eine kleine Flamme bei gutem Kühlen in schwachem Sieden erhalten bezw. erwärmt werden, um die Entfernung der Kohlensäure aus dem Kolben und Kühler usw. zu unterstützen. Der Inhalt der Rohre m, b und e braucht nur zeitweise nach wiederholter Benutzung erneuert zu werden. Die konzentrierte Schwefelsäure im Rohre a dagegen erneuert man zweckmäßig nach je zwei bis drei Bestimmungen.

Die mit Glashähnen versehenen Rohre c und d werden nach Beendigung des Versuches weggenommen, geschlossen etwa $^1/_2$ Stunde beiseite gestellt, dann kurze Zeit geöffnet, wieder geschlossen und gewogen.

Falls man auch die fertig gebildete Kohlensäure auf diese Weise bestimmen will, so verbindet man den Kolben k durch das Kühlrohr von Anfang an mit den Absorptionsröhren, wägt Rohre c und d vor und nach dem Auskochen des Wassers mit alleinigem Zusatz von Schwefelsäure und verfährt für die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs dann weiter, wie bereits angegeben ist.

Sollten in einem Wasser flüchtige, organische Kohlenstoffverbindungen vorhanden sein, die sich in ähnlicher Weise wie Kohlensäure nicht wieder mit den Wasserdämpfen verdichten sollten, so würde man zu wenig organischen Kohlenstoff finden. Man müßte in einem solchen Falle — der allerdings äußerst selten sein dürfte — die fertig gebildete Kohlensäure und den organischen Kohlenstoff nach sofortigem Zusatz von Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Merkurisulfat zusammen und in einer zweiten gleichgroßen Menge Wasser die fertig gebildete Kohlensäure für sich allein nach Zusatz von Kalkwasser + Chlorcalcium usw. bestimmen, letztere Menge von ersterer Gesamt-Kohlensäure abziehen, um aus dem Rest der Kohlensäure durch Multiplikation mit 0,2727 den organischen Kohlenstoff zu berechnen.

b) Behufs Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in den Schwebestoffen der angewendeten 500 ccm Wasser gibt man den Rückstand im Goochschen Tiegel samt Asbestfilter[1]) in ein etwa 250 ccm großes Kölbchen k (Fig. 321

[1]) Das ganze Filter läßt sich nach Auflockerung der gut abgesaugten Bodenmasse mittels eines Platinspatels leicht verlustlos ausheben; nötigenfalls wischt man den Tiegel mit etwas geglühtem weichem Asbest aus.

rechts), setzt 10 ccm 20 %-ige Merkurisulfatlösung, 5 g Chromsäure — oder 10 ccm einer 50 %-igen Chromsäurelösung — zu, verbindet das kleine Kölbchen mit dem Kühler (vergl. Fig. 321, S. 866) und durch den letzteren mit den genannten Absorptionsrohren. Darauf läßt man unter starker Durchleitung von Kühlwasser durch das Trichterrohr m langsam 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zufließen, erwärmt mit einer ganz kleinen Flamme allmählich, so daß nur Gasblase für Gasblase entwickelt wird, zuletzt stärker, bis keine Gasblasen mehr durch die Peligotsche Röhre aufsteigen. Die Flüssigkeiten in Kolben k und Rohr a fangen dann an zu stoßen.[1]) Man verbindet von da an mit dem Aspirator und leitet wie vorhin einen langsamen Luftstrom durch, bis man sicher ist, daß die gebildete Kohlensäure aus dem Kolben entfernt ist. Auch hier wird die Flüssigkeit im Kolben k während des Durchleitens von Luft anfänglich in schwachem Sieden erhalten.

Sollte der Rückstand im Goochschen Tiegel (bezw. die Schwebestoffe des Wassers) Calcium- oder Magnesiumkarbonat enthalten, so würde man denselben nach Einfüllen in den kleinen Kolben k vor dem Zusatz von Chromsäure vorher wie bei a Nachsatz S. 867 mit verdünnter Schwefelsäure kochen müssen.

Die Anwendung von Kaliumpermanganat an Stelle von Chromsäure zur Oxydation des organischen Kohlenstoffs in den abfiltrierten Schwebestoffen empfiehlt sich nicht, weil dabei die Oxydation bezw. Entwickelung von Kohlensäure durchweg so stürmisch verläuft, daß diese in den Absorptionsrohren c und d nicht vollständig gebunden wird.

7. **Schwefelwasserstoff.** Eine genaue Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in den an organischen Stoffen reichen Abwässern ist kaum möglich. Annähernd erfährt man denselben dadurch, daß man zunächst etwas Stärkekleister zu etwa 200 ccm Wasser setzt und nun so lange titrierte Jodlösung hinzufügt, bis Bläuung eintritt. Hierdurch erfährt man annähernd die erforderliche Menge Jodlösung. Jetzt gibt man diese auf einmal in einen Kolben, setzt rasch andere 200 ccm des Wassers zu, schüttelt durch, setzt Stärkelösung zu und läßt noch so viel Jodlösung zufließen, bis eben Blaufärbung eintritt. Auf diese Weise vermeidet man eine teilweise Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs während des Titrierens.

Darstellung der Jodlösung: 6,3485 g gereinigtes Jod werden mit Hilfe von 9 g jodsäurefreiem Jodkalium[2]) in 200 ccm Wasser gelöst; man gibt sodann die Lösung in einen $^1/_2$ l-Kolben mit Glasstöpsel, füllt bis zur Marke auf und mischt. 100 ccm dieser $^1/_{10}$ Normallösung werden (in einem Literkolben mit Glasstöpsel) auf 1000 ccm verdünnt und letztere ($^1/_{100}$ Normallösung) zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in dem Wasser benutzt. 1 ccm dieser Jodlösung ist = 0,0012697 g Jod = 0,00017 g Schwefelwasserstoff.

Zur Prüfung des Jodtiters kann man 2,476 g reinstes unterschwefligsaures Natrium zu 1 l lösen und diese Lösung nach Zusatz von Stärkelösung gegen die Jodlösung titrieren. 20 ccm der Natriumsalzlösung müssen im Falle der Richtigkeit des Titers — und der Reinheit des Natriumsalzes — genau durch 20 ccm der Jodlösung eben blau gefärbt werden. (Zur genauen Feststellung des Jodgehaltes vergl. Fresenius: Quantitative Untersuchung, 6. Aufl., S. 489.) Oder man stellt mit Kaliumbichromat ein (vergl. S. 531).

Stärkelösung: 1 Teil reinste Stärke wird mit 100 Teilen kaltem Wasser nach und nach angerührt und unter stetem Umrühren zum Kochen erhitzt. Dann läßt man erkalten und gießt die Flüssigkeit von einem etwaigen Bodensatz ab (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluß). Man kann sich aber auch der nach Zulkowski dargestellten Stärkelösung bedienen (vergl. S. 532, Anmerkung 1).

[1]) Ein Mittel, dieses unangenehme Stoßen zu vermeiden, habe ich bis jetzt nicht finden können.

[2]) Man prüft dasselbe auf Jodsäure dadurch, daß man eine mit Stärke versetzte Lösung mit etwas Salzsäure vermischt. Ist Jodsäure vorhanden, so wird Jod ausgeschieden und die Flüssigkeit blau. Wenn letztere ungefärbt bleibt, so ist das Jodkalium verwendbar.

Wenn die Titration der Abwässer wegen starker Färbung usw. mit Jodlösung nicht möglich ist, so kann man das Wasser auch mit ammoniakalischer Silberlösung versetzen, das ausgeschiedene Schwefelsilber filtrieren, in Salpetersäure lösen, wieder als Chlorsilber fällen und wägen. 1 g $AgCl = 0,1164$ g Schwefelwasserstoff.

Aber auch dieses Verfahren ist nicht genau, weil die organische Substanz in diesen Wässern leicht Silberlösung reduziert.

Unter Umständen (bei schwachem Gehalt) kann man die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs auch kolorimetrisch ausführen, indem man zu etwa 100 ccm Wasser 1 ccm Nitroprussidnatrium (2 g dieses Salzes in 1 l Wasser) setzt und die entstehende Violettfärbung mit einer Skala vergleicht, welche man sich aus je 2 ccm Natronlauge (1 : 2), 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung und bestimmten Mengen eines Schwefelwasserstoffwassers von genau bekanntem Gehalt und durch Verdünnen des Ganzen bis zu 100 ccm hergestellt hat.

8. Ammoniak. Je nach dem Gehalt werden 250, 500 oder 1000 ccm des filtrierten Wassers in einer geräumigen Retorte mit gebrannter Magnesia versetzt, am vorgelegten Kühler entsprechend lange destilliert, indem das Destillat in einer Vorlage mit titrierter Schwefelsäure aufgefangen und der Überschuß der letzteren zurücktitriert wird. Bei der leichten Zersetzbarkeit der stickstoffhaltigen Verbindungen mancher Abwässer wird leicht zu viel Ammoniak erhalten.

9. Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff + Ammoniak. Je 200 ccm des gut durchgemischten, unfiltrierten und des durch ein trocknes Filter filtrierten Abwassers — bei geringhaltigen Wässern 500 ccm, bei gehaltreicheren 100 ccm — werden behufs Zerstörung der Salpetersäure mit etwas saurem schwefligsauren Natrium, Eisenchlorid und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, in Hoffmeisterschen Glasschälchen unter Zusatz von etwas Gips zur Trockne verdampft, der trockne Rückstand samt Glasschälchen zerdrückt, verlustlos in einen Kolben gebracht und nach Kjeldahl (S. 138) verbrannt.

Das Eindampfen der angegebenen Wassermengen unter vorstehenden Zusätzen — mit Ausnahme von Gipszusatz — kann aber auch recht gut direkt in dem Glaskolben von 500—600 ccm Inhalt geschehen; wenn die Flüssigkeit bis auf etwa 10—20 ccm im Kolben eingedunstet ist, werden nach dem Erkalten 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und darauf wird, wie S. 138 angegeben, weiter verfahren.

Die Differenz zwischen dem Stickstoffgehalt des unfiltrierten und filtrierten Wassers ist die Menge des in suspendierter Form vorhandenen Stickstoffs.

Es ist hier besonders darauf zu achten, daß die verwendeten Reagenzien (Schwefelsäure usw.) völlig frei von Stickstoffverbindungen, z. B. frei von Salpetersäure sind.

10. Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs (bezw. des sog. Albuminoid-Ammoniaks). Die Menge dieses Stickstoffs kann aus der Differenz des nach No. 9 gefundenen gelösten organischen Stickstoffs und des nach No. 8 gefundenen Ammoniakstickstoffs berechnet werden.

Soll dieser Stickstoff noch besonders bestimmt werden, so wendet man am zweckmäßigsten das Verfahren von Wanklyn, Chapmann und Smith an, welches darin besteht, daß man je nach der vorhandenen Menge Stickstoff 1—2 l Wasser erst unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Natriumkarbonatlösung längere Zeit in einer geräumigen Retorte mit vorgelegtem, schräg aufstehendem Kühler wie bei der Ammoniakbestimmung kocht, um alles fertig gebildete Ammoniak, welches in einer

Vorlage aufgefangen wird, auszutreiben. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm einer Lösung zu, welche 200 g Kalihydrat und 8 g Kaliumpermanganat im Liter enthält, und kocht wieder mehrere Stunden; das alsdann entwickelte Ammoniak wird in einer neuen, mit dem Kühler verbundenen Vorlage aufgefangen und wie üblich bestimmt.

11. Salpetersäure. Falls eine Bestimmung der Salpetersäure erforderlich ist, verdampft man 1 l unter Zusatz von etwas Kalilauge und zuletzt von etwas Kaliumpermanganat bis auf etwa 50 ccm und bestimmt darin die Salpetersäure wie in gewöhnlichem Wasser nach dem Schlösingschen Verfahren[1]) S. 144.

12. Salpetrige Säure. Vergl. unter „Trinkwasser“ (S. 810).

Zur annähernden quantitativen Bestimmung, die hier sehr schwierig ist, destilliert man etwa 500 ccm des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers im Kohlensäurestrome und prüft das Destillat nach S. 810.

13. Eiweiß-Verbindungen, Zucker, Stärke usw. Die Abwässer werden (nötigenfalls bei kalkhaltigen Wässern nach Sättigen mit Kohlensäure) auf ein geringes Volumen eingedunstet, wenn Schwefelwasserstoff zugegen, hiervon durch Bleiessig befreit und bei 60° mit dem Millonschen Reagens[2]) (eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche salpetrige Säure enthält) versetzt. Wenn Eiweißstoffe zugegen sind, wird die Lösung rosenrot. Oder man erkennt die Eiweißstoffe an der Violettfärbung durch die Biuret-Reaktion (Zusatz von Natronlauge und einem oder einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung).

Die Prüfung der Abwässer auf Zucker, Stärke, Hefe usw. erfolgt nach entsprechender Konzentration — bezw. bei Stärke und Hefe nach dem Zentrifugieren — in bekannter Weise mit Fehlingscher Lösung bezw. mikroskopisch usw.

14. Chloride. 100 ccm des filtrierten Wassers — bei hohem Gehalt entsprechend weniger — werden zum Kochen erhitzt, ein oder mehrere Körnchen Kaliumpermanganat hinzugesetzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit vollständig hell und klar geworden ist und die Manganoxyde sich flockig abgeschieden haben. Hat man etwas zu viel Kaliumpermanganat zugesetzt, so daß die Flüssigkeit rot gefärbt bleibt, so fügt man einen oder einige Tropfen absoluten Alkohol zu, bis Entfärbung eintritt. Dann wird filtriert, ausgewaschen und das wasserhelle Filtrat wie üblich mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung titriert.

Sollte man zur Zerstörung der organischen Stoffe viel Kaliumpermanganat verbraucht haben und das Filtrat eine alkalische Reaktion besitzen, so neutralisiert man entweder vor der Titration mit Essigsäure, oder man säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silberlösung oder titrimetrisch nach Volhard.

15. Freies Chlor. Man verwendet je nach dem Gehalt 100—500 ccm des zu prüfenden Wassers, versetzt mit 1 g reinstem Jodkalium, sowie mit genügender Salzsäure und titriert das freigewordene Jod durch $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung (24,8 g in 1 l Wasser), indem man zunächst letztere bis zur schwachen Gelbfärbung zufließen läßt, dann frische, kalte Stärkelösung (1 g auf 100 ccm Wasser) zusetzt und bis zur Entfärbung zu Ende titriert. 1 ccm Normal-Thiosulfatlösung = 0,003545 g Chlor.

[1]) Das Ulschsche Verfahren liefert bei Wässern, die viel organischen Stickstoff enthalten, unter Umständen zu viel Stickstoff (vergl. K. Farnsteiner und W. Stüber, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **10**, 329 u. 330).

[2]) Dasselbe wird wie folgt bereitet: 1 Teil Quecksilber wird in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht gelöst, erst in der Kälte, zuletzt in der Wärme. Nach vollständiger Lösung fügt man auf 1 Volumen Lösung 2 Volumen Wasser zu, läßt einige Stunden absitzen und bewahrt die abgegossene klare Flüssigkeit in einem mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen auf.

Das Verfahren ist nicht ganz fehlerfrei, liefert aber für Abwässer genügend richtige Ergebnisse.

Unter Umständen kann statt der Thiosulfatlösung auch $^1/_{10}$ Normal-Arsenlösung (4,950 g arsenige Säure in 200 ccm Wasser mit 10 g Natriumbikarbonat gelöst und auf 1 l verdünnt) angewendet werden, indem man das Ende der Reaktion nach dem Tüpfelverfahren auf Jodkaliumstärkepapier (getränkt mit einer filtrierten Lösung von 1 g Stärke in 100 ccm gekochtem Wasser und Zusatz von 0,1 g Jodkalium) feststellt. Auch hier ist 1 ccm Arsenlösung = 0,003545 g Cl = 0,012697 g Jod.

16. Freie Salzsäure und Schwefelsäure. Die Bestimmung der freien Salzsäure und Schwefelsäure ist vielfach ebenso wünschenswert als schwierig (vergl. No. 4, S. 864). Eine Titration der freien Säuren mit titrierter Alkalilauge ist nur dann möglich, wenn nicht gleichzeitig an sich sauer reagierende Metallsalze vorhanden sind, die durch freies Alkali zersetzt werden. Eine Titration selbst bis nur zur Bildung eines Niederschlages ist ungenau. In vielen Fällen kann man sich in der Weise helfen, daß man sämtliche Basen und Säuren bestimmt, diese auf Salze umrechnet und den verbleibenden Überschuß an Säuren als freie Säuren, und zwar nach der Säure berechnet, die in der größten Menge vorhanden ist. Das hat aber seine Schattenseiten, wenn gleichzeitig Ferro- und Ferrisalze neben viel organischen Stoffen vorhanden sind. Die quantitative Bestimmung der Ferrosalze gelingt dann nur annähernd, wenn die Titration mit Kaliumpermanganat in der Kälte und rasch ausgeführt wird. Sind aber gleichzeitig auch salpetrige und schweflige Säure vorhanden, so läßt dieses Verfahren ganz im Stich.

Das Eindampfen des Wassers und Ausziehen mit absolutem Alkohol nach Fresenius Vorschlage ist nur anwendbar, wenn nur nicht flüchtige Schwefelsäure u. a. vorhanden sind.

In vielen Fällen kann der Vorschlag von Friedr. Hoffmann[1]) aushelfen, nämlich das sauere Wasser mit Ferrocyankalium zu versetzen, absitzen zu lassen und einen aliquoten Teil der klaren, überstehenden Flüssigkeit zu titrieren. Hierdurch werden die meisten Schwermetalle gefällt; sind auch Ferrosalze vorhanden, so würde man gleichzeitig Ferricyankalium zusetzen müssen; aber wenn gleichzeitig Aluminium- oder Chromisalze usw. vorhanden sind, so versagt auch dieses Verfahren.

Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung von freier Schwefelsäure neben Salz- oder Salpetersäure, so kann man sich vielleicht des Verfahrens von Adolf Müller[2]) bedienen, nämlich die Schwefelsäure (freie wie gebundene) durch Titration mit einer Lösung von salzsaurem Benzidin zu bestimmen.

Immerhin hat die Bestimmung der freien Säuren (Salzsäure und Schwefelsäure) in einem Schmutzwasser in vielen Fällen große Schwierigkeiten, in manchen Fällen wird man durch eine gleichzeitige sinngemäße Anwendung zweier oder aller vorstehend angedeuteten Verfahren zum Ziele gelangen können.

17. Sonstige Mineralstoffe. Die sonstigen Mineralstoffe (Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure) werden in den geglühten Abdampfrückständen wie üblich bestimmt.

Für die Bestimmung von selteneren Bestandteilen, z. B. Zink, Kupfer usw., sind durchweg entsprechend größere Mengen Wasser unter Zusatz von geeigneten Säuren usw. vorher einzudampfen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure verdampft man eine größere Menge Wasser ($^1/_2$—2 l je nach dem Gehalt) in Platinschalen zur Trockne, glüht, schmilzt

[1]) Chem.-Ztg. 1893, **17**, 1318.

[2]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1902, **35**, 1587.

mit Soda und Salpeter (S. 165, No. 2 oder S. 780, No. 22), löst in Salpetersäure, fällt mit molybdänsaurem Ammon und verfährt wie sonst nach S. 150.

18. Prüfung auf Haltbarkeit bezw. Gärversuche mit den Abwässern. Seitens der Behörden wird vielfach vorgeschrieben und als eine genügende Bedingung eines Reinigungsverfahrens angesehen, daß sich das betreffende Wasser 5, 10 oder mehr Tage klar hält und nicht in Fäulnis übergeht, oder daß es in einer Tiefe von etwa $^1/_2$ m durchsichtig erscheint usw. Diese Anforderungen sind recht ungenau und erfüllen nicht ihren Zweck.

Bei den mit Chemikalien, besonders unter Mitanwendung von Kalk gereinigten Abwässern läßt es sich sehr leicht durch überschüssigen Zusatz von Kalk erreichen, daß sie hell und klar aussehen und sich in gut verschlossenen Flaschen wochenlang klar halten, ohne Bakterien und Fäulnis aufkommen zu lassen. Der überschüssige freie Kalk verhindert eben die Bildung bezw. Entwickelung der Fäulnisbakterien usw. Läßt man aber die gereinigten, überschüssigen freien Kalk enthaltenden Abwässer in offenen Gefäßen tage- und wochenlang stehen, so bildet sich zwar allmählich eine weißliche Trübung bezw. ein Bodensatz von sich ausscheidendem unlöslichem kohlensaurem Calcium (mit mehr oder weniger organischen Stoffen), oder das kohlensaure Calcium löst sich unter Umständen bei hinreichender Kohlensäurebildung wieder auf und das Abwasser enthält wieder zahlreiche Bakterien, ohne daß Fäulnisgeruch auftritt. Hier haben die Fäulnisbakterien mit der allmählichen Abstumpfung des freien Kalkes durch Kohlensäure sich wieder eingestellt und eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung und Vergasung der gelösten organischen Stoffe zur Folge gehabt, ohne daß sich diese Zersetzung äußerlich dem bloßen Auge oder dem Geruchssinn zu erkennen gibt. Auch ein an sich fauliges, stark nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak riechendes Schmutzwasser verliert beim Aufbewahren in offenen Gefäßen infolge Selbstreinigung durch die Tätigkeit der Mikroorganismen unter Hinzutritt des Luftsauerstoffs äußerlich seine Fäulnisbeschaffenheit, wird geruchlos und sogar mehr oder weniger farblos, d. h. nicht schmutzig aussehend.

Eine derartige Vorschrift hat daher wenig praktischen Wert. Es läßt sich aus dem Verhalten des gereinigten Abwassers beim Aufbewahren in verschlossenen oder offenen Gefäßen kein sicherer Schluß ziehen, wie sich dasselbe unverdünnt oder verdünnt in der Natur, d. h. in einem Bach- oder Flußwasser verhalten wird. Denn wenn der im Überschuß vorhandene freie Kalk durch die in den natürlichen fließenden Wässern stets vorhandene freie oder Bicarbonat-Kohlensäure abgestumpft wird, so stellen sich die überall vorhandenen Fäulnisbakterien schnell und zahlreich wieder ein, und wenn die Entwickelung derselben bei wärmeren Temperaturen eine gesteigerte oder die Menge und die Stromgeschwindigkeit des betreffenden Bachwassers eine verhältnismässig geringe ist, so daß es an genügendem Sauerstoff fehlt, so kann recht wohl einerseits wieder Schlammbildung, andererseits Fäulnis mit üblen Gerüchen in dem Wasser auftreten.

Nichtsdestoweniger ist es unter Umständen von Belang, die Haltbarkeit der ungereinigten und gereinigten Abwässer im natürlichen oder verdünnten Zustande (1 : 5 oder 1 : 10) durch Aufbewahren in offenen und verschlossenen Gefäßen zu ermitteln, bezw. zu verfolgen, innerhalb welcher Zeit sich die vorhandenen organischen Stoffe zersetzen und verschwinden. Man verfährt alsdann wie folgt:

a) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$—1 l Wasser werden offen hingestellt.
b) „ 2 „ „ „ „ „ mit sterilisierter Watte verschlossen.
c) „ 2 „ „ „ „ „ mit gut schließenden Korken verschlossen.

Davon wird je 1 Flasche bei niederen Temperaturen, 0—10°, je 1 Flasche bei 10—20° aufbewahrt.

Enthält ein Abwasser freien Kalk, so setzt man je 2 Flaschen in derselben Weise an, je 2 andere Flaschen nach vorheriger Abstumpfung des Kalkes durch Kohlensäure.

Ist eine bestimmte Verdünnung gewünscht, so wählt man diese, indem man das Abwasser mit der vorschriftsmäßigen Menge von längere Zeit gekochtem und unter Watteverschluß erkaltetem destilliertem Wasser verdünnt.

Ist ein Abwasser frei von Fäulnisbakterien, so beschickt man nötigenfalls eine 2. Reihe Flaschen, welche man mit irgend einer in fauliger Gärung begriffenen Flüssigkeit gleichmäßig infiziert.

Die einzelnen Proben werden dann jede Woche oder nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit mikroskopisch bezw. auch nach dem Plattenkulturverfahren (S. 834) untersucht, ferner chemisch:

1. auf Ammoniak, 2. salpetrige Säure, 3. Schwefelwasserstoff, 4. Oxydierbarkeit durch Kaliumpermanganat, 5. Gesamtstickstoff, Farbe, Geruch usw. nach vorstehenden Vorschriften (vergl. auch das Testverfahren S. 865).

Auf diese Weise wird man wenigstens einige Anhaltspunkte über die größere oder geringere Zersetzbarkeit der organischen Stoffe und damit über die größere oder geringere Schädlichkeit des Abwassers für die Flußläufe erhalten. Denn da es in der Natur darauf ankommt, daß die in die Flußläufe abgeführten organischen Stoffe schnell oxydiert und vergast werden, so wirkt ein Abwasser dieser Art im allgemeinen um so weniger schädlich auf längere Strecken, je schneller sich die vorhandenen organischen Stoffe zersetzen.

III. Die mikroskopische und biologische Untersuchung der Abwässer.

Für den Nachweis von Verunreinigungen der Gewässer durch Abwässer kommt neben der chemischen in erster Linie die mikroskopische Untersuchung in Betracht, während die bakteriologische in diesen Fällen noch weniger Anhaltspunkte als bei den Trinkwässern bietet. Außer den mikroskopischen Lebewesen (dem Plankton) geben auch die größeren Vertreter der Flora und Fauna, sowie die leblosen organischen und unorganischen Schwebestoffe oft wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung.

Die mikroskopische Untersuchung leistet besonders wertvolle Dienste, wenn es sich um Verunreinigung der Gewässer durch fäulnisfähige Stoffe handelt. In diesem Falle ist sie der chemischen unter Umständen gleichwertig. Dagegen wird letztere in allen den Fällen, in denen eine Verunreinigung der Gewässer durch organische und unorganische Stoffe der Technik stattgefunden hat, den Vorrang verdienen, wenn auch hier die mikroskopische und makroskopische Beobachtung der Flora und Fauna wertvolle Ergänzungen zu dem chemischen Befunde liefern kann.

1. Die Probenahme für die mikroskopische Untersuchung. Bestimmte Vorschriften lassen sich für die Probenahme nicht geben. Ganz allgemein ist zu beachten, daß man bei Abwasseruntersuchungen auf jeden Fall selbst die Proben an Ort und Stelle entnehmen, den verschmutzten Wasserlauf sorgfältig oberhalb und unterhalb des Einflusses der Abwässer auf weitere Strecken abgehen und, wenn nötig, abfahren muß. Sehr zu beachten ist, daß die Mischung der Abwässer mit dem Vorfluter oft nur langsam erfolgt und die Wirkung der ersteren sich dann an einem Ufer deutlicher als am anderen zeigt. Bei der Begehung eines verunreinigten Gewässers achte man auf die Farbe, Klarheit, den Geruch des Wassers an den verschiedenen Stellen. Die im Wasser schwebenden Lebewesen sind mittels

Filtration durch feine Netze (Planktonnetze) zu sammeln. Sehr zu beachten sind die Pilz- und Algenvegetationen am Ufer, auf dem Boden, an Pfählen, eingetauchten Pflanzenteilen, Mühlenrädern, Wehren. Sehr wichtig ist unter Umständen die Untersuchung des Schlammes, der mit einem Schöpfer oder mit einem am Boden schleifenden Scharrnetz entnommen und auf Sieben abgesiebt wird. Dabei kommen insbesondere die größeren Lebewesen in Betracht. Auch die im oder am Wasser stehenden Wasserpflanzen, bezw. ihr Verschwinden oder Wiederkehren sind zu beachten.

Das Bild eines durch fäulnisfähige Stoffe verunreinigten Wassers ist nach der Jahreszeit sehr verschieden.

Nach Mez herrschen im lichtarmen Winter die weißen und grauen Wasserpilze vor, die am Boden, Ufer und Holzwerk in langen Zotten hängen. Im Sommer dagegen findet man sie nur an Wehren, Mühlrädern und ähnlichen Orten mit bewegtem Wasser, während alsdann die am Ufer in schwarzgrünen Rasen wachsenden Schmutzwasseralgen mehr hervortreten. Im Sommer ist auch die bakteriologische Untersuchung wichtig, die dann eine sehr hohe Keimzahl und die Anwesenheit von Fäkalbakterien ergeben wird. Das Winterbild eines Schmutzwassers ist im allgemeinen kennzeichnender als das Sommerbild.

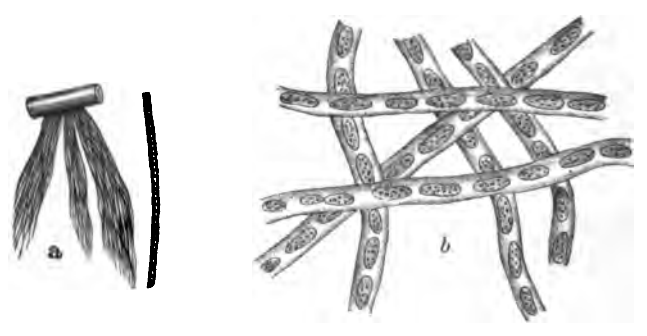


Fig. 322. Sphaerotilus natans *Kützing*.
a Flocken des Pilzes in natürlicher Größe, b Fäden (1:1000). Nach Mez.

An Apparaten für die Probenahme bei der Begehung von beschmutzten Vorflutern sei außer dem schon erwähnten Planktonnetz, dem Schlammschöpfer und Scharrnetz noch der Pfahlkratzer zur Entnahme der an Holzwerk sitzenden Vegetation, ein scharfer Löffel für Diatomaceen und ein Haken zum Abreißen von Wasserpflanzen erwähnt.

Näheres über die Ausrüstung und die Probenahme findet man in dem schon erwähnten Werk von C. Mez, sowie in Arbeiten von Kolkwitz und Marsson.[1])

2. Die Lebewesen der Abwässer. Die Flora und Fauna der Abwässer ist sehr artenreich. Praktisch besonders wichtig ist aber eine geringe Zahl von Arten, die sich in Abwässern in besonders reichem Maße vorfinden und, da sie auch von dem weniger Geübten bei sorgfältiger Untersuchung durch das Mikroskop leicht bestimmt werden können, hier eingehender beschrieben werden sollen. Es sind dies einige größere Pilze: Leptomitus lacteus, Sphaerotilus natans und Sph. fluitans, Beggiatoa alba und B. leptomitiformis, einige Arten der Gattung Oscillatoria der blaugrünen Algen und von den Protozoen Carchesium Lachmanni.

[1]) Mitteilungen aus der Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung usw. Heft 1. 33, Heft 2, 23 und 27.

Sphaerotilus natans (Fig. 322, S. 874) bildet in offenen Gewässern flutende schleimige Flocken von weißlicher, zuweilen auch rötlicher Farbe, die man besonders an seichten Stellen mit starker Strömung findet, und die zumal beim Aufbewahren

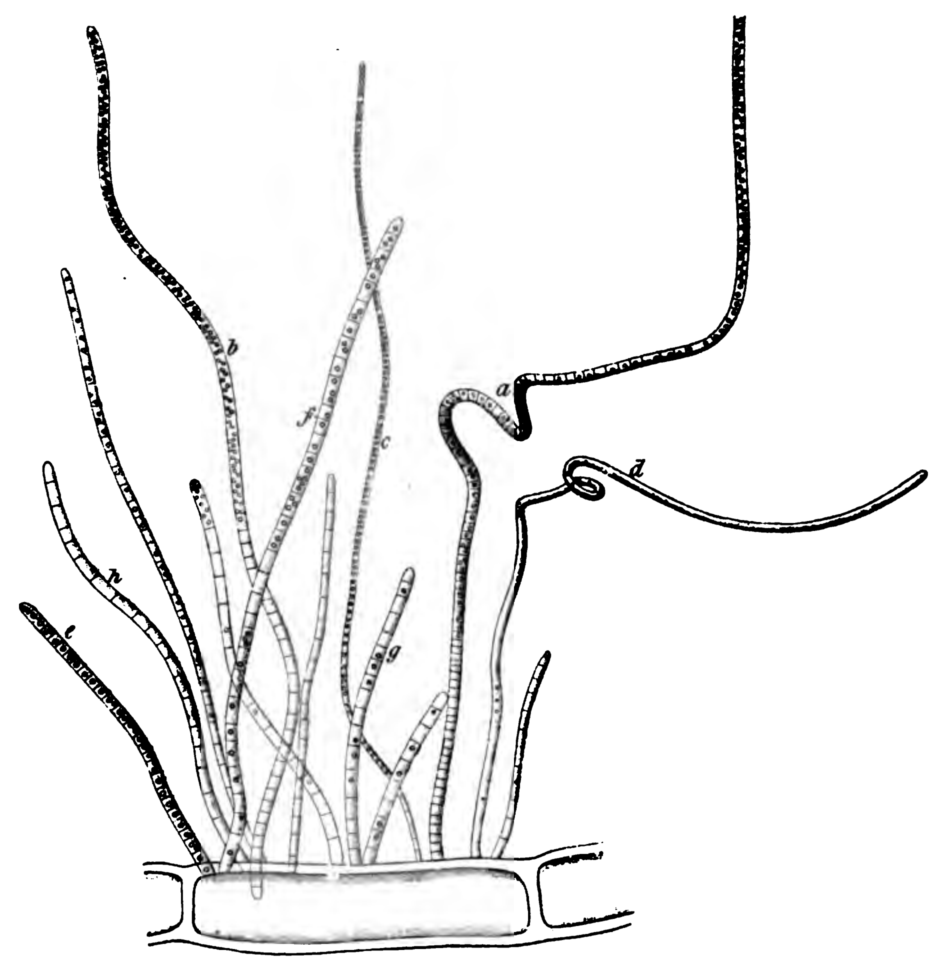


Fig. 323. Beggiatoa-Kolonie auf einer Algenzelle (Vergr. 340-fach).
Die Pflanzen a, b und c sind vollständig und zeigen den Gegensatz von Basis und Spitze, indem an ersterer deutliche Gliederung mit nur vereinzelten Schwefelkörnern bemerkbar ist, während an der Spitze des Fadens bei undeutlicher Gliederung eine reichliche Ablagerung von rundlichen Schwefelkörnern eingetreten ist. Ferner tritt an dem Ende des Fadens eine schwache Erweiterung desselben neben der Bildung von Mikrokokken deutlich auf. Die beiden Fäden a und d zeigen an einer Stelle eine bei Beggiatoa häufig vorkommende spiralige Krümmung. In e—h sind Fäden dargestellt, von denen nur noch die basalen, der Algenzelle aufsitzenden Stücke vorhanden, dagegen die Endstücke abgestoßen sind, welche letzteren in Form von schlangenförmigen Stücken an den Enden mit 2 Cilien versehen als selbständige Individuen im Wasser umherschwärmen.

in einer Flasche widerlich süß riechen. Siedelt sich der Pilz in Röhren an, so bildet er eng anliegende Häute. Er gehört zu den Fadenbakterien. Seine Fäden sind 2—3 μ dick und bestehen aus kurzen, in einer farblosen Scheide liegenden Zellen. Er kommt in großen Mengen nur im Winter vor, hält sich aber während des

Sommers an Wehren und Mühlrädern auf. Nach den Angaben von Mez lebt Sphaerotilus nur in stark verunreinigtem Wasser. Man findet ihn in Vorflutern, die ungereinigte städtische Abwässer und solche von Brauereien, Brennereien, Mälzereien und Zuckerfabriken aufnehmen. Doch gibt Marsson[1]) an, daß dieser Pilz ebenso wie der weiter zu beschreibende Leptomitus lacteus in reinen Wässern bei unbedeutenden örtlichen Verunreinigungen in vereinzelten Zöpfen erscheint. Wasserläufe, die größere Mengen der Vegetationen dieser Pilze enthalten, werden aber stets als über das zulässige Maß verschmutzt gelten müssen. Schikora hat als Sph. fluitans einen dem Sph. natans sehr ähnlichen Pilz beschrieben, dessen Fäden 3 μ dick sind, aus Einzelzellen von 6.5 μ Länge bestehen, schleimige, verklebende Scheiden besitzen und unregelmäßig verzweigt sind. Er bildet in Rieselgräben graubraune Vließe.

Fig. 324. Beggiatoa. Fragment eines Fadens bei 900-facher Vergr., in welchem die einzelnen Kurzstäbchen in niedrige Zylinderscheiben zerfallen sind.

Fig. 325. Beggiatoa. Ein Faden bei 900-fach. Vergr., in welchem die Zylinderscheibe durch Längsteilung, also parallel zur Achse des Fadens in Mikrokokken zerlegt wird.

Fig. 326. Beggiatoa. Scheinbar ungegliederter Faden bei 600-facher Vergr. mit reicher Einlagerung von Schwefel.

Beggiatoa alba (Fig. 323 bis 326 ist eine andere in Abwässern in großen Mengen auftretende Spaltpilzart, die in einzelnen Fäden, wie schon erwähnt, auch in reinem Wasser vorkommt und dann meist begrenzte örtliche Zersetzungsvorgänge anzeigt.

Beggiatoa wuchert am Boden und an faulenden Gegenständen im Wasser als feiner, weißlicher, sammetartiger Belag, der sich im Wasser leicht verteilt. Der Pilz lebt vorwiegend in stehendem oder nur schwach bewegtem Wasser.

Untersucht man ein Stückchen des Pilzrasens unter dem Mikroskop, so findet man, daß er aus unzähligen feinen, unverzweigten Fäden besteht, welche nur bei stärkerer Vergrößerung eine Struktur aufweisen. Die Fäden selbst sind von sehr geringer, aber etwas verschiedener Stärke, die jüngeren 1 μ, die älteren bis 5 μ messend. In den älteren Fäden sieht man oft dunkle Körner, die aus Schwefel bestehen.

Die Struktur der Fäden ist häufig schon ohne Anwendung von Reagenzien zu erkennen; sie besteht in einer Gliederung in Längs- und Kurzstäbchen und bei älteren Fäden in Scheiben. Bei Anwendung von alkoholischen Anilinfarbstoff-

[1]) Vierteljahresschr. f. gerichtl. Chemie 1901, 21, Suppl.-Heft, 61.

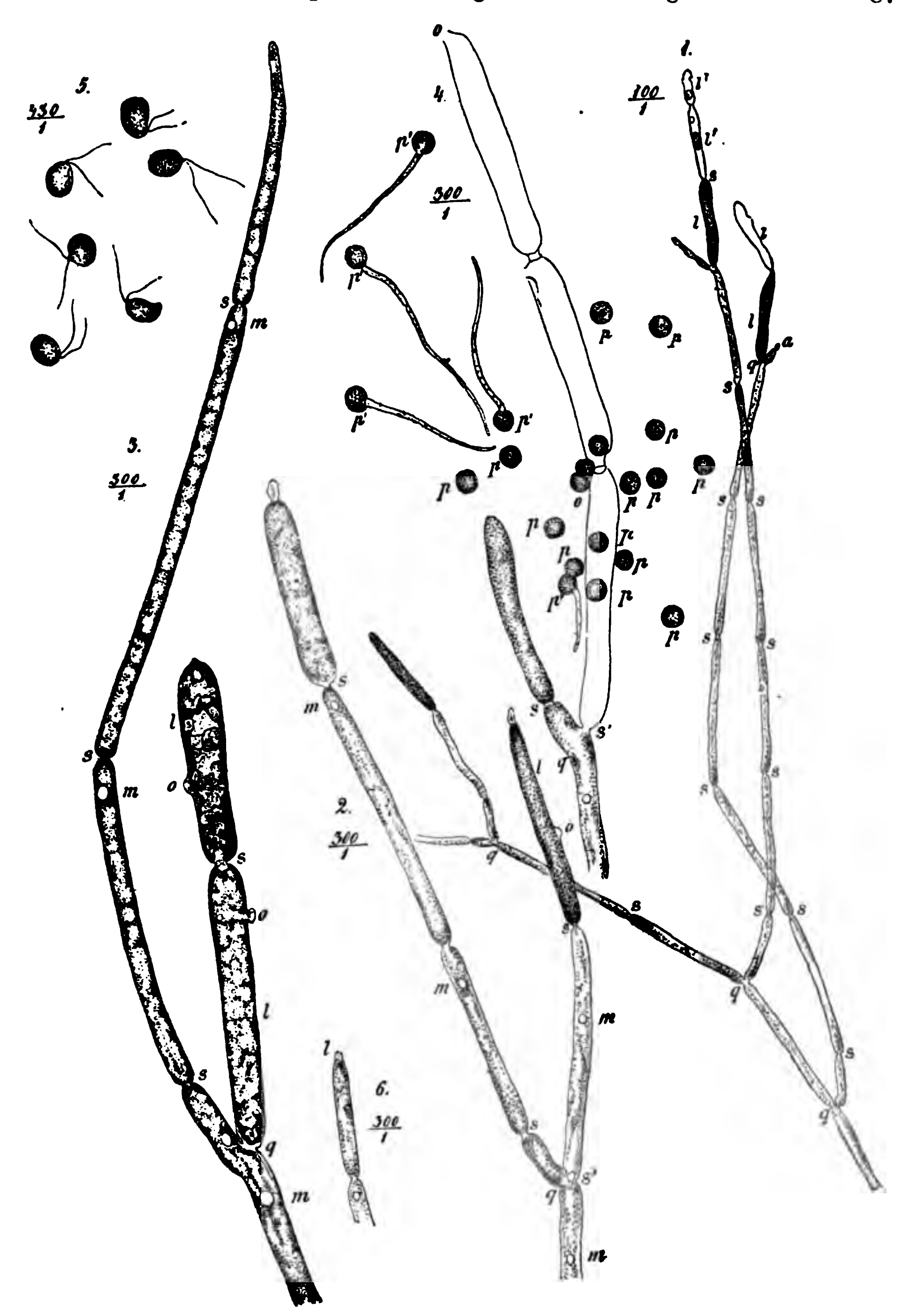


Fig. 327. Leptomitus lacteus.

No. 1—6 verschiedene Zustände von Leptomitus lacteus. m Cellulinkörner, s die Strukturen, l l' die Sporangien, p zur Ruhe gekommene Schwärmsporen, die aus den Sporangien l No. 4 entschlüpft waren, p' solche, die bereits keimen und teilweise Strukturen an den jungen Schläuchen besitzen. In l l' No. 1 sind einige Sporen im Innern der Sporangien zur Ruhe gekommen. Bei s' verschließen die Cellulinkörner die Strukturen und bilden die Scheidewand der Glieder. No. 5. Schwärmsporen im Augenblicke der Einwirkung von Jod. No. 6. Spitze eines Fadens, dessen jüngstes, noch nicht erwachsenes Glied schon ein neues Glied bei l anlegt.

lösungen, schwefligsaurem Natrium usw. tritt die Struktur der Fäden noch deutlicher hervor. Die Entwickelungszustände der Beggiatoa werden durch die Figuren 323—326 S. 875 u. 876 dargestellt.

Die Beggiatoa-Fäden sind beweglich und schwingen hin und her. Diese Bewegungen geben ein gutes Merkmal für die Diagnose.

Beggiatoa oxydiert Schwefelwasserstoff zu dem in den Zellen sich ablagernden Schwefel und diesen weiter zu Schwefelsäure. Der Pilz deutet daher nur auf einen Schwefelwasserstoffgehalt des Wassers hin und zur Beurteilung ist die Feststellung des Ursprunges dieses Gases von Wichtigkeit. Stammt der zur Unterhaltung einer kräftigen Beggiatoa-Vegetation in verunreinigten Vorflutern nötige Schwefelwasserstoff aus den Abwässern, so ist die Verschmutzung als eine über das zulässige Maß hinausgehende zu betrachten.

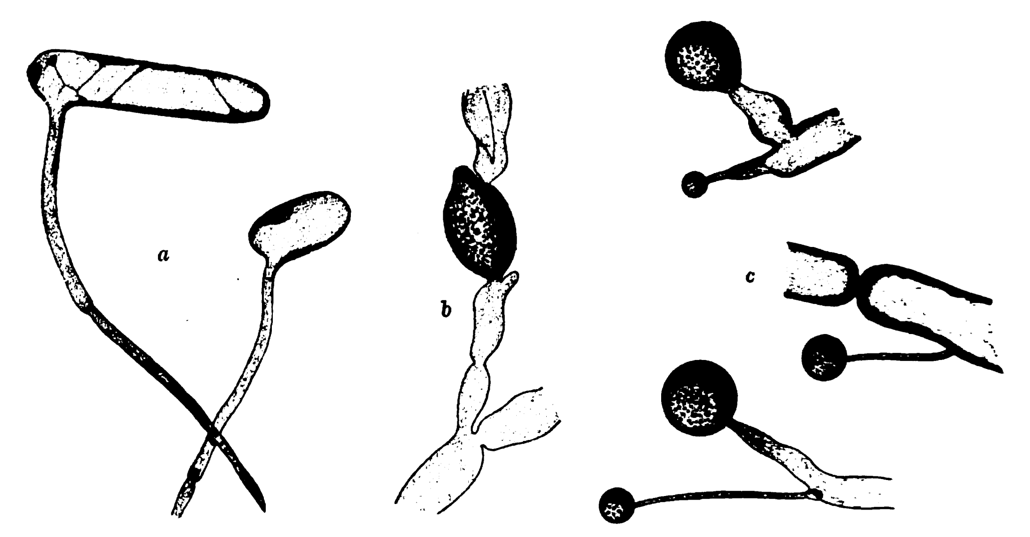


Fig. 328. Leptomitus lacteus.
a als Dauerformen auftretende Fadenglieder mit Keimschläuchen (430), b, c Gemmen aus Kulturen auf Mehlwürmern und 5%-iger sauerer Gelatine mit 2% Fleischextrakt. b (450), c (530). Nach Kolkwitz.

Eine zweite häufig auftretende Art ist Beggiatoa leptomitiformis, deren Fäden nur 1,8—2,5 μ dick sind.

Leptomitus lacteus (Fig. 327 u. 328) lebt wie Sphaerotilus in grauen Rasen in Wasserläufen. Auf Wasserrädern, Wehren usw. bildet er dicke, pergamentartige Häute. Die Leptomitusrasen sind zuweilen rostbraun, häufiger aber grauschwarz bis schwarz gefärbt. Erstere Färbung kommt durch Ablagerung von Ferrihydroxyd, letztere durch solche von Schwefeleisen zustande. Der die Ausscheidung des Schwefeleisens bewirkende Schwefelwasserstoff entsteht durch Fäulnis der älteren Leptomitusfäden.

Mit dem Mikroskop sind die Leptomitusrasen leicht von den ähnlichen des Sphaerotilus natans zu unterscheiden. Leptomitus, der zu den Oomyceten gehört, bildet verzweigte Fäden, die bis zu 45 μ dick sind, Strukturen besitzen und in jedem der dadurch entstehenden Fadenglieder ein Cellulinkorn enthalten. Die Fäden der an Wasserrädern wachsenden Rasen besitzen nach Mez sackartige oder fingerartige Haftorgane, zeigen dagegen die Strukturen weniger deutlich. Von den ver-

wandten Saprolegnia-Arten ist Leptomitus leicht zu unterscheiden, da dieser Pilz weder Strukturen noch Cellulinkörner besitzt, noch für gewöhnlich in Rasen wächst. Leptomitus lacteus vermehrt sich durch Schwärmsporen, dagegen nicht durch Oosporen. Statt der letzteren bildet er nach Kolkwitz[1]) als Dauerformen sehr resistente Mycelstücke aus, die unter Umständen nur aus einem Fadenglied bestehen, teils auch gemmenartige Gebilde (Fig. 328). Diese Dauerformen können sich im Schlamm lange Zeit halten und ermöglichen dem Pilz das Überstehen ungünstiger Lebensverhältnisse. Die Schwärmsporen bildet der Pilz, sobald ein Abwasser so weit gereinigt ist, daß er sein Fortkommen nicht mehr findet. Sporangien sind daher in Vorflutern ein Indikator für eine gewisse Reinigung. Kolkwitz, der den Pilz zuerst in Reinkultur gezüchtet und ihn eingehend untersucht hat, gibt an, daß die günstigsten Nährstoffe für ihn die hochmolekularen, organischen Stickstoffverbindungen sind, während Kohlenhydrate keine Bedeutung für ihn haben. In Wässern, die den Stickstoff in einfacheren Verbindungen enthalten und nicht mehr fäulnisfähig sind, kommt er nicht mehr fort. Wässer mit deutlich saurer oder alkalischer Reaktion töten ihn. In stagnierenden Gewässern unterliegt Leptomitus der Konkurrenz der Fäulnisbakterien. Bei Temperaturen von 25° gedeiht er üppig, bei solchen von 30° und darüber stirbt er ab.

Leptomitus tritt wie Sphaerotilus im Winter auf und ist im Sommer viel seltener zu finden als letztere Art. Nach Kolkwitz wird man sein Auftreten als kennzeichnend für noch fäulnisfähige Wässer betrachten müssen, während andererseits sein Fehlen aus den oben angegebenen Gründen noch kein Indikator für genügende Reinheit eines Wassers ist. Auch durch mechanische Verhältnisse, besonders durch das Fehlen von Unebenheiten des Bodens in schnell fließenden Wässern, kann Leptomitus unter sonst günstigen Bedingungen an der Ansiedelung verhindert werden.

Außer diesen Pilzen scheint auch ein schon öfter beobachteter, aber noch nicht genauer untersuchter und bestimmter Pilz, der meist als Fusarium aquaeductum aufgeführt wird, zu den eigentlichen Abwasserpilzen zu gehören.

Von Oscillatorien kommen nach Mez Oscillatoria tenerrima, O. brevis, O. tenuis, O. antliaria und besonders oft O. Froelichii in Betracht. Die Artbestimmung ist bei diesen Algen von größter Bedeutung. Die Oscillatorien der Abwässer zeigen sämtlich deutliche Eigenbewegung. Mez gibt folgenden Bestimmungsschlüssel:

I. Fäden bis 4 μ dick; Zellen öfter länger als breit.
  a) Zellen im Verhältnis zur Breite kürzer . . . . O. tenerrima.
  (Fäden in Bündeln oder einzeln, meist gerade, lebhaft blaugrün, mit oft gebogenen Enden.)

II. Fäden meist über 4 μ dick; Zellen höchstens so lang wie dick.
  a) Fäden 4—8 μ, Zellen $^1/_2$—1-mal so lang wie dick, an den Scheidewänden nicht eingeschnürt; Lager grün.
    α) Fäden brüchig, kurz . . . . O. brevis.
    (Fäden in dünnhäutigen, tiefblau- oder schwärzlich-grünen Lagern, gerade, an den Enden verjüngt, lebhaft blaugrün.)
    β) Fäden lang, nicht brüchig.
    1. Zellinhalt hellblaugrün . . . . O. tenuis.
    (Fäden in schleimig-flockigen oder dünnhäutigen, tiefgrünen Lagern, gerade oder schwach gekrümmt, hellblaugrün.)

[1]) Mitteil. aus d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung usw. Heft 2, 34.

[illegible] . . . . . . O. [illegible]
([illegible] Lagern, gerade oder schwach [illegible])

b) Fäden [illegible] µ lang, Zellen wenigstens dreimal so breit wie lang.
Fäden [illegible] µ dick . . . . O. Froelichii.
(Fäden in schleimig-häutigen oder schwimmend knollenförmigen, schwarzgrünen Lagern, gerade oder wenig gekrümmt, blaugrün oder schwärzlich olivengrün.)

Die Oscillatorienrasen überziehen die Uferböschungen besonders in der Nähe des Wasserspiegels als schleimig-dünne Häute, die bei warmem Wetter zu schwärzlichen, papierartigen Massen zusammentrocknen. Die Abwässer-Oscillatorien riechen dumpfig-stinkend. Nach Mez lieben diese Algen Hausabwässer, besonders Fäkaljauchen. Örtlich beschränkte Oscillatoriawucherungen deuten nur auf begrenzte Verschmutzung (z. B. Abfluß gedüngter Wiesen u. a.) hin, in größerer Ausdehnung auf eine über das zulässige Maß gehende Verschmutzung. Da die Oscillatorien auch im Sommer wachsen, so muß man in solchen Fällen an geeigneten Stellen (Mühlrädern, Schleusen u. a.) nach etwa vorhandenen kleinen Rasen von Sphaerotilus suchen, ferner auf Beggiatoa und Carchesium Lachmanni achten.

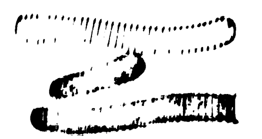


Fig. 329. Oscillatoria Froelichii nach Mez (600).

Carchesium Lachmanni (Fig. 330) ist die einzige Protozoe dieser Gattung, die in Abwässern lebt. Die während des ganzen Lebens mit Cilien versehenen Tiere stehen auf Stielen mit doldentraubiger Endverzweigung, so daß alle Tiere einer Kolonie sich in ungefähr gleicher Höhe befinden.



Fig. 330. [illegible]

Carchesium Lachmanni findet sich im Winter, aber auch im Sommer als weißer Schleim an Hölzern und an im Wasser schwimmenden Pflanzenteilen. Nach Mez kommt dieses Tier sowohl in stark wie in schwach verunreinigten Wässern vor und kann für eine genauere Beurteilung nur in Verbindung mit den anderen Abwasserorganismen herangezogen werden.

Außer dieser Protozoe kommen in Abwässern noch die schon auf S. 842 angeführten schwimmenden [illegible] vor, die sich aber auch, wie dort schon erwähnt wurde, im reinen Wasser entwickeln können, [illegible] Verunreinigung wurde. [illegible] der Verunreinigung [illegible]

[illegible]

[illegible]

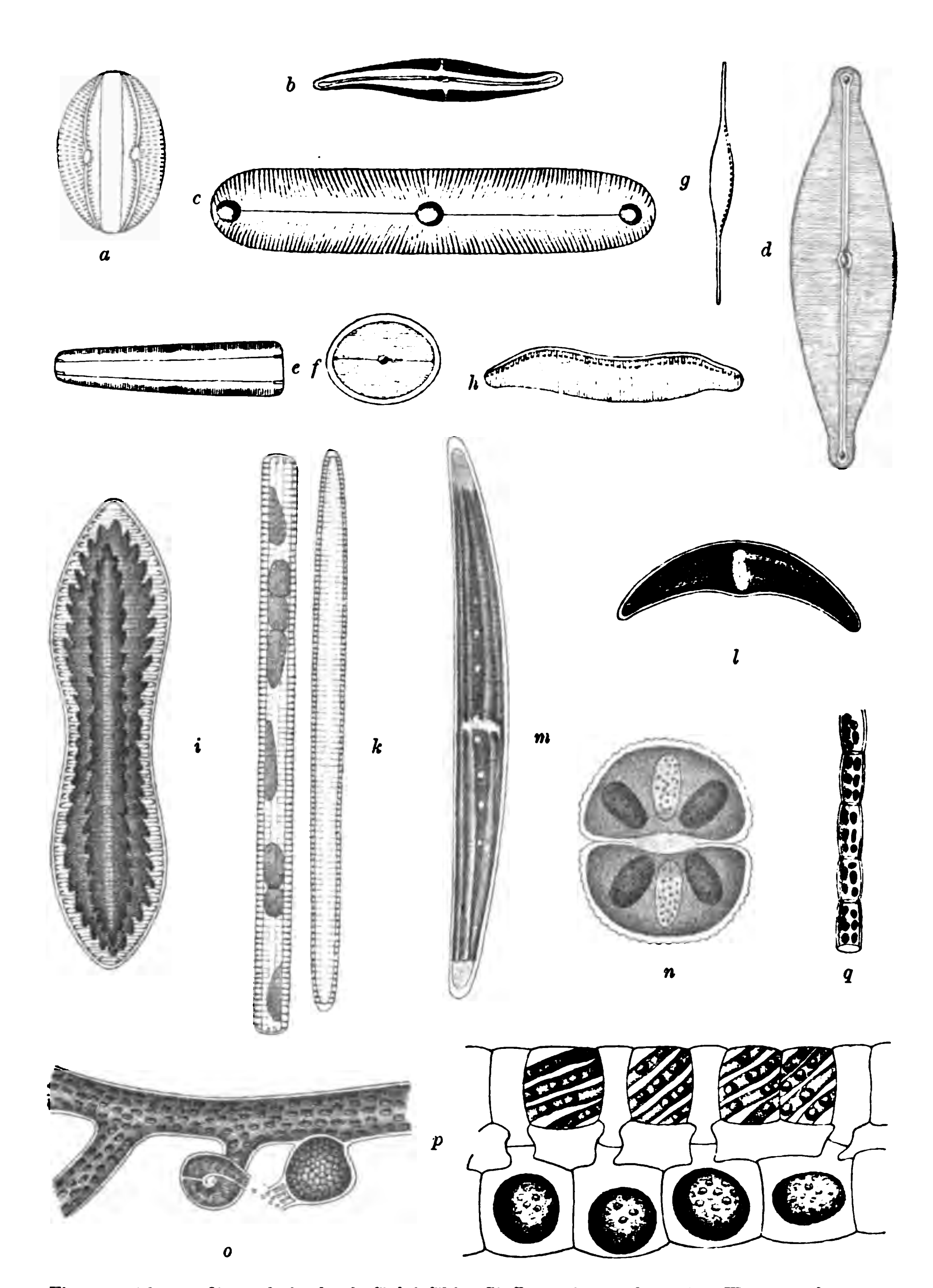


Fig. 331. **Algen, die auch in durch fäulnisfähige Stoffe stark verschmutztem Wasser vorkommen.** a Amphora ovalis *Ktz.* (500), b Scalptrum fusiforme *O. K.* (250), c Navicula viridis *Ktz.* (350), d N. cuspidata *Ktz.* (900), e Gomphonema acuminatum *Ehbg.* (500), f Cocconeis pediculus *Ehbg.* (650), g Nitzschia acicularis *W. Sm.* (500), h Hantzschia amphioxys *Grun.* (500), i Cymatopleura Solea *Bréb.* (250), k Synedra Ulna *Ehbg.* (300), l Closterium Leibleinii *Ktz.* (100), m C. acerosum *Ehbg.* (100), n Ursinella Botrytis *O. K.* (300), o Vaucheria sessilis *D. C.* (90), p Conjugata crassa *O. K.* (100), q Conferva bombycina *Ag.* (300). Nach Mez.

C. gracilis, C. nitida, C. porticalis, Vaucheria dichotoma, V. sessilis und V. uncinata in Betracht.

G. Lindau,[1]) der sehr eingehende Untersuchungen an verschiedenen Vorflutern ausgeführt hat, kommt zu dem Schluß, daß, abgesehen von Sphaerotilus natans und Leptomitus lacteus, spezifische Leitpflanzen für Verunreinigungen bisher nicht bekannt sind. Alle Pilze und Algen, die in verschmutzten Wässern vorkommen, leben auch in nicht verunreinigten. Doch werden die verschiedenen Gruppen dieser Pflanzen durch organische Stoffe in verschiedener Weise begünstigt oder gehemmt, so daß ein Beobachter mit reichen praktischen Erfahrungen bei gleichzeitiger Beachtung der Flora zweifellos nicht verunreinigter Stellen desselben Gewässers aus den Lebensgenossenschaften einen Schluß auf eine etwaige Verunreinigung ziehen kann. Nach Lindau sind Spaltalgen (Oscillatoria u. a.) in reinem Wasser in geringer Zahl vorhanden und werden durch Verunreinigungen in der Vermehrung stark gefördert. Grünalgen sind in reinem Wasser häufiger, treten aber auch in viel stärkerem Maße in verunreinigtem auf. Bacillariaceen (Diatomaceen) herrschen unter den Algen in reinem Wasser vor, treten aber bei Verschmutzungen sehr zurück. Zu beachten ist aber hierbei noch, daß die Jahreszeit auf die Menge der einzelnen Algengruppen sehr verschieden einwirkt. Die Spaltalgen sind besonders zahlreich in der Zeit vom Ende des Winters bis zum Beginn des Sommers, die Grünalgen erreichen ihre Höchstzahl im Frühjahr, die Bacillariaceen eine solche im Frühjahr und vom August bis Oktober.

Eine Flora, die für bestimmte Verunreinigungen (durch Fäkalwässer, Brennerei-, Papierfabrikwässer u. a.) kennzeichnend wäre, ist zurzeit nicht bekannt.

Wie mit der Flora verhält es sich auch mit der Fauna. Nach Schiemenz[1]) sind spezifische Leittiere für Verunreinigungen nicht bekannt, und nur das Überwiegen gewisser Arten und bestimmte Genossenschaften verraten eine Verunreinigung. Die Berücksichtigung der größeren Flora und Fauna wird von manchen Beobachtern für praktisch, von anderen für weniger wichtig gehalten. Angaben darüber geben u. a. Schorler[2]) und Schiemenz.[1])

3. Unorganische Stoffe der Abwässer. Ablagerungen von Ultramarin, Kaffeesatz, Papierresten, Textilfasern pfanzlichen Ursprunges deuten auf Hausabwässer hin. In den Abwässern der Papier- und Zellulosefabriken findet man Zellulosefasern, unter Umständen auch Strohreste. Stärkekörner kommen in den Abwässern der Stärkefabriken, Teilchen von Gerberlohe in solchen von Gerbereien vor usw.

C. Die Verunreinigung der Gewässer, deren Schädlichkeit und Nachweisung.

Für die Beurteilung der Schädlichkeit des durch ein Abwasser verunreinigten Bachwassers ist zu berücksichtigen, daß ein solches sich selbst zu reinigen vermag. Die Selbstreinigung des Flußwassers besteht darin, daß die ihm zugeführten organischen Stoffe, Schwefelwasserstoff oder Schwefelverbindungen unter Mitwirkung von Mikroorganismen oxydiert und vergast, oder daß z. B. Säuren durch vorhandenes kohlensaures Calcium im Wasser oder im Flußbett neutralisiert werden.

[1]) Vierteljahresschr. f. gerichtl. Medizin 1901, 21, Suppl.-Heft, 61.
[2]) Zeitschr. f. Gewässerkunde 1898, 25; Centralbl. f. Bakteriologie II. Abt., 7, 396.

Die Niederschlagung von Schwebestoffen in den Ausbuchtungen an den Ufern oder vor Stauwerken kann nicht zu den Selbstreinigungsvorgängen gerechnet werden, weil der abgesetzte Schlamm bei Hochfluten wieder aufgerührt und mit fortgetrieben werden kann, um dann in erhöhtem Maße nachteilig zu wirken. Aus dem Grunde kann auch der Vorgang, bei welchem schädliche Metallverbindungen durch gleichzeitigen Zufluß von entweder kalk- oder schwefelwasserstoffhaltigem Wasser niedergeschlagen und nur zeitweise ausgeschieden werden, nicht zum Selbstreinigungsvorgang gerechnet werden, weil sie zu anderen Zeiten oder in anderer Form wieder als schädliche Bestandteile hervortreten können. Wenn indes derartige Ausscheidungen oder eine Selbstreinigung in Betracht zu ziehen sind, so muß die Probeentnahme des verunreinigten Bachwassers stets an der Stelle erfolgen, wo die etwaige schädliche Wirkung in Frage steht.

Wenn z. B. ein Bachwasser durch ein Abwasser verunreinigt wird und diese Verunreinigung wird noch 10 km unterhalb geltend gemacht, so genügt es nicht, die Verunreinigung alsbald unterhalb des Zuflusses festzustellen, sondern man muß dieselbe auch an der betreffenden fraglichen Stelle 10 km unterhalb und zwar bei hohem, mittlerem oder wenigstens bei niedrigem Wasserstande nachweisen können.

Für die Beurteilung der Schädlichkeit eines durch Abwasser verunreinigten Bachwassers ist ferner der jedesmal in Frage kommende Nutzungszweck desselben zu berücksichtigen. Denn die schädlichen Bestandteile eines Abwassers wirken für die einzelnen Nutzungszwecke eines Bachwassers, nämlich für Fischzucht, Viehtränke, für gewerbliche Zwecke, für Boden und Pflanzen in ganz verschiedener Weise schädlich.

Die mit fauligen und fäulnisfähigen stickstoffhaltigen organischen Stoffen beladenen Abwässer sind ausnahmslos in gesundheitlicher Hinsicht nachteilig, in landwirtschaftlicher Hinsicht für die Berieselung dagegen durchweg bei Abwesenheit sonstiger Verunreinigungen vorteilhaft, ja sogar gesucht. Kochsalz in einem Wasser ist schon in einer Menge von 1 g für 1 l für die Berieselung zu verwerfen, dagegen für die Fischzucht und Viehtränke noch zulässig usw. Süßwasserfische können sich an ein Wasser bis zu einem Gehalt von 10—13 g Kochsalz für 1 l gewöhnen und bei Vieh kann noch ein Wasser mit 3—4 g Kochsalz für 1 l durststillend wirken. Trotzdem können aber derartig stark verunreinigte Wässer nicht als geeignete Fischerei- und Tränkwässer bezeichnet werden.

Es sind daher die Fragen der Schädlichkeit für die einzelnen Nutzungszwecke des Wassers strenge auseinanderzuhalten und verfährt man, wenn in demselben überhaupt schädliche Bestandteile in nachweisbarer Menge nachgewiesen sind, behufs Nachweises der Schädlichkeit für die einzelnen Nutzungszwecke wie folgt:

1. Schädlichkeit für die Fischzucht. Dieselbe ergibt sich meistens aus der beobachteten Tatsache, daß nach Einführung des Abwassers in den betreffenden Bach die Fische eingegangen sind.

Man kann dieselbe feststellen:

a) Durch Ermittelung der Fauna und Flora der verunreinigten Gewässer. Die hierfür von der auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. Weigelt in Berlin einberufenen Kommission des Deutschen Fischerei-Vereins aufgestellten allgemeinen Grundsätze sind folgende:

Jedes natürliche Gewässer, in welchem Fische auf die Dauer leben sollen, muß eine hinreichende Menge von Tieren und Pflanzen enthalten, welche den Fischen zur Nahrung dienen.

Werden in einem Fischgewässer die natürlichen Lebensbedingungen durch Verunreinigungen verändert, so reagiert hierauf die Flora und Fauna entsprechend dem Grad und der Art der Verunreinigung, und zwar in doppelter Richtung:

α) Bei hochgradiger Verunreinigung durch Stoffe, welche, wie z. B. die Metallgifte, dem organischen Leben absolut schädlich sind, kann alles tierische und pflanzliche Leben vernichtet werden. In diesem Falle wird ein so verunreinigtes Gewässer, das äußerlich häufig durchaus rein und klar erscheint, frei von Pflanzen und Tieren sein können.

β) Bei weniger starken Verunreinigungen oder wenn dieselben durch Stoffe erfolgen, welche, wie z. B. viele organische Abfälle der Stärkezuckerfabriken, Brauereien, Brennereien, Zellulosefabriken, Mühlen, als solche dem organischen Leben nicht an sich schädlich sind, wird die Tier- und Pflanzenwelt nicht immer und notwendigerweise völlig verschwinden, sondern nur ihre ursprüngliche Beschaffenheit verändern, indem sie den neuen Lebensbedingungen entsprechend zum Teil erkrankt und abstirbt, zum Teil sich in einseitiger Weise entwickelt. Es wird daher unter Umständen möglich sein, aus dem Studium der Flora und Fauna einen Rückschluß auf eine etwa vorhandene Wasserverunreinigung zu ziehen (vergl. S. 874 u. ff.).

Eine Wasserverunreinigung ist als durch Flora und Fauna erwiesen zu betrachten:

α) Wenn die in dem Wasser vorhandenen Fische von Krankheiten ergriffen werden, bezw. daran eingehen, welche nachweisbar unter normalen Verhältnissen nicht entstanden wären.

Von derartigen Krankheiten sind z. B. beobachtet: Blutungen der Kiemen infolge mechanischer Reize durch Brauneisenstein, Braunkohlen, Steinkohlen usw., Atemnot und Anämie infolge von Verunreinigungen der Kiemen durch Papiermasse oder Abfälle von Werg- und Kunstwollfabriken, Trübungen der Hornhaut bezw. vollständige Zerstörung des Augenbulbus infolge ätzender Stoffe im Wasser, Zerstörung großer Flächen der Oberhaut und der Schuppen durch Säuren bezw. Alkalien mit nachfolgender Pilzinfektion usw. usw.

Bei der Beurteilung derartiger Erkrankungen ist jedoch große Vorsicht geboten.

Es darf nicht vergessen werden, daß in der Natur unter den Fischen große Epidemien nicht selten auftreten, z. B. die Sporozoenerkrankungen der Barben in der Maas und Mosel und anderen Flüssen, ähnliche Sporozoeninfektionen in Forellenteichen (Hirninfektion), die sog. Pockenkrankheit der Karpfen, die Forellenseuche, veranlaßt durch einen spezifischen Bacillus (Emmerich), ein schleimiger Überzug, hervorgerufen durch Saprolegnia-Arten, Mucor mucedo usw. Es muß ferner betont werden, daß es eine Reihe von epidemischen Erkrankungen gibt, deren Ursache bisher durchaus nicht erkannt ist.

Unter Berücksichtigung des gegenwärtig noch ungenügenden Standes der wissenschaftlichen Erkenntnis auf dem Gebiet der Fischkrankheiten darf daher die Feststellung der Ursache für ein durch Wasserverunreinigung erfolgtes Fischsterben nur auf Grund ganz konkreter Beobachtungstatsachen erfolgen, niemals darf dieselbe aber aus der Untersuchung des Fisches indirekt erschlossen werden, wenn derselbe keine bestimmten Merkmale einer natürlichen Erkrankung zeigen sollte.

Auf diesem bisher noch wenig bebauten Gebiet der Pathologie der Fische darf nur der histologisch und pathologisch-anatomisch geschulte Mikroskopiker als ausschlaggebender Sachverständiger betrachtet werden.[1])

β) Wenn die niedere Tierwelt

1. entweder vollständig ausgestorben ist, bezw. nur noch in vereinzelten Exemplaren hier und da vorkommt, so daß sie als Fischnahrung, soweit sie überhaupt dazu geeignet erscheint, nicht mehr in Betracht kommen kann,

2. oder ihren ursprünglichen Charakter auffällig geändert hat.

---

[1]) Gegenüber dem häufig in der Praxis gemachten Einwand, daß Fische, welche durch schädliche Abwässer getötet sind, infolge von Sprengungen mit Dynamit, ungelöschtem Kalk usw. zugrunde gegangen sein sollen, sei hier bemerkt, daß es möglich ist, aus dem anatomischen Befund an der Fischleiche einen nötigenfalls gewaltsamen Tod durch Sprengmittel festzustellen. Bei den mit Dynamit, Kalk usw. gesprengten Fischen ist die Schwimmblase meist geplatzt. Ebenso ist auch die Wirbelsäule häufig in Stücke zerrissen. Wenn Fische zur Untersuchung eingesandt werden sollen, so empfiehlt es sich, dieselben möglichst frisch, in Eis und Stroh einzeln in Pergamentpapier gewickelt, zu verschicken.

In beiden Fällen hat der Untersuchende einen Vergleich mit einer benachbarten, möglichst gleichartigen, aber von einer Verunreinigung nicht betroffenen Strecke desselben Gewässers herbeizuführen; der Unterschied im Reichtum und in der Zusamensetzung der Fauna ist, wenn möglich, unter Ermittelung von Zahlen. bezw. unter Anführung der Arten in den vergleichenden Gewässerstrecken festzustellen.

ad 1. Eine eingehende Untersuchung der Fauna eines Gewässers wird mit aller wünschenswerten Sicherheit den Mangel jeglichen tierischen Lebens feststellen können.

Es wird dazu notwendig sein, daß mit feinen Gazenetzen an den verschiedensten Stellen sowohl im freien Wasser wie an den Uferrändern, namentlich hinter Vorsprüngen, wo das Wasser stagniert, sorgfältig gefischt wird. Es ist ebenso notwendig, den Boden des Wassers, wie etwa darin vorhandene Pflanzen, die Überzüge auf Steinen, faulenden Holzteilen, Pfählen usw. auf das Vorkommen von Tieren zu prüfen. Da diese Untersuchungen nur mit dem Mikroskop und von zoologisch bezw. botanisch geschulten Sachverständigen ausgeführt werden können, so sind genauere Vorschriften für den Fang und die Untersuchung überflüssig, weil dieselben jedem der vorher erwähnten Sachverständigen geläufig sind. Wenn in den nach der oben gegebenen Vorschrift eingesandten Proben keine Spuren lebender Organismen vorgefunden werden, so darf hieraus noch nicht mit Sicherheit auf das gänzliche Fehlen derselben in dem betreffenden Gewässer selbst geschlossen werden, sondern dieser Befund muß durch eine Untersuchung seitens des Sachverständigen an Ort und Stelle bestätigt werden.

Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn infolge von Verunreinigungen die Fauna nicht vollständig vernichtet, sondern vorerst mehr oder weniger im Rückgang begriffen ist. Es entsteht dann die Aufgabe, die Tierwelt quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist das Verfahren der Hensenschen Planktonbestimmung (d. h. mit dem Doppelkegelnetz) anwendbar, aber nur mit größter Vorsicht und unter verschiedenen Vorsichtsmaßregeln. Das einzige bisher bekannte Verfahren der quantitativen Bestimmung. das Hensensche Planktonverfahren, besitzt nämlich leider nur so beschränkte Verwendbarkeit, daß es nur in den seltensten hier in Betracht kommenden Fällen anwendbar erscheint. Ausgeschlossen ist dasselbe jedenfalls in der zurzeit vorliegenden Form für die fließenden Gewässer, namentlich für die kleineren Flüsse und Bäche, weil in denselben die frei flottierende Menge der Tiere im Verhältnis zu den am Boden und am Ufer vorkommenden Tieren so sehr zurücktritt, daß aus dem Plankton kein sicherer Schluß auf die im ganzen vorhandene Masse der Tierwelt gezogen werden kann. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den kleineren und flachen, stehenden Gewässern (Seen und Teichen).

So bleibt die Anwendung des Planktonverfahrens nur auf die großen und tieferen Seen beschränkt, in welchen eben das Plankton die am Ufer und am Boden lebende Tiermenge übertrifft oder derselben etwa gleichkommt.

Da für die vorliegende Anweisung die größeren Seen praktisch nur selten in Betracht kommen, so kann an dieser Stelle davon Abstand genommen werden, für die Anwendung des Planktonverfahrens besondere Vorschriften zu geben, welche im übrigen aus der Arbeit von Apstein: „Das Süßwasserplankton“ (Kiel und Leipzig 1896, Lipsius u. Fischer) zu ersehen sind.

Es wird somit meist nur ein länger andauerndes Studium, welches sich u. a. auch auf das Auftreten von Kummerformen zu erstrecken hat, zum Ziele führen.

ad 2. Die tierischen Organismen sind gegen Veränderungen ihrer Lebensbedingungen in verschiedenem Grade empfindlich. Die einen leben nur in sauerstoffreichem und klarem Wasser, andere gedeihen dagegen in faulenden, sauerstoffarmen Gewässern, die einen tiefen, sandigen Untergrund und schnell fließendes Wasser haben, andere halten sich besser auf modrigem Grund an ruhigen Stellen usw. usw.

So sind z. B. für die schnell strömenden, reinen Gewässer der Forellenregion besonders kennzeichnend:

der gemeine Flohkrebs, Gammarus pulex,
die Napfschnecke, Ancylus fluviatilis,
die Larve der Kriebelmücke, Simulia ornata,
die Larven einzelner Köcherfliegen (Phryganiden), Hydropsyche, Ryacophila, Aigoplestron, Brachycentrus.

Diese Formen verschwinden vollständig auch in rasch fließenden Wässern, wenn dieselben durch Abwässer, welche organische Stoffe in reichlicherem Maße enthalten, verunreinigt werden.

In stehenden, von Natur aus an organischen Stoffen reichen Gewässern finden sich dagegen häufig:

gewisse Flagellaten (z. B. Monas riv.),
Fäulnisinfusorien (z. B. Paramaecium, Chilodon),
gewisse Würmer (z. B. Tubifex rivulorum, Limnodrilus Dudekeminaus),
Muscheln und Schnecken (Anodonta anal.),
Stechmückenlarven (Pulex pipiens) usw.

Diese Formen treten auch zum Teil in auffallend großer Menge in fließenden Gewässern auf, wenn dieselben mit organischen Stoffen angereichert werden, also auch bei Verunreinigungen mit Abfällen organischer Natur.

γ) Eine Wasserverunreinigung ist ferner als erwiesen zu betrachten:

1. wenn die Flora des Gewässers, und zwar sowohl die höheren wie die niederen Pflanzen, abstirbt oder einen schnellen und auffälligen Rückgang zeigt;
2. wenn unter den niederen Pflanzen die grünen, reines Wasser liebenden Algen zurücktreten oder verschwinden und andere, organischer Verbindungen zu ihrer Ernährung bedürfende Algen und Pilze überhandnehmen.

Die Verfahren zur Untersuchung dieser Verhältnisse entsprechen im allgemeinen den Gesichtspunkten, welche für die vergleichende Untersuchung der Tierwelt (sub β) bereits als maßgebend hervorgehoben sind.

ad 1. Die Zusammensetzung und der Vegetationszustand des Bestandes an höheren und niederen Pflanzen in einem Wasserbehälter gibt oft Anhaltspunkte für die Beurteilung des Wassers.

In dieser Hinsicht ist darauf zu achten, ob an einer der Verunreinigung verdächtigen Stelle sich die Pflanzen nach Menge und Artenzahl von denjenigen anderer Stellen desselben oder auch eines ähnlichen benachbarten Gewässers unterscheiden. Ferner ist festzustellen, ob auffallende Veränderungen in der Flora, besonders das Absterben oder Kränkeln aller Pflanzen oder eines Teiles derselben, vor kurzem stattgefunden haben und ob sie schnell oder allmählich vor sich gegangen sind. Plötzliches Absterben der Pflanzen eines Wasserbehälters muß, wenn nicht eine andere Ursache ersichtlich ist, als ein Zeichen starker Verunreinigung des Wassers betrachtet werden. Ebenso deutet vollständiges Fehlen höherer Pflanzen in Teilen eines Gewässers, welches im übrigen den gewöhnlichen Pflanzenbestand aufweist, auf starke Verunreinigung der vegetationslosen Strecken hin; mit der fortschreitenden Reinigung eines fließenden Gewässers stellen höhere Pflanzen sich allmählich wieder ein. So zeigte sich in bestimmten Fällen, daß stromabwärts von der Quelle der Verunreinigung in einem Flusse nach einer ganz vegetationslosen Strecke nacheinander wieder auftraten: von Wasserpflanzen Potamogeton pectinatus, Ranunculus fluitans, Lemna minor, Ceratophyllum demersum, von Uferpflanzen Sparganium ramosum, Sagittaria sagittaefolia, Glyceria spectabilis, Butomus umbellatus, Alisma Plantago. Dagegen scheinen gegen Verunreinigungen besonders empfindlich und daher Anzeichen sehr reinen Wassers zu sein: die Seerosen Nuphar luteum und Nymphaea alba, auch wohl Scirpus lacustris.

ad 2. Im allgemeinen lieben die rein grün gefärbten Algen, welche entweder frei im Wasser schwimmen oder Überzüge, Büschel, Rasen usw. auf im Wasser liegenden Gegenständen bilden, reines Wasser, und man darf deshalb das Vorhandensein einer reichlichen und normal wachsenden Vegetation grüner Algen — namentlich in stehendem oder langsam fließendem Wasser — als Zeichen der Reinheit des letzteren ansehen. Ansammlungen von Bazillarien (Diatomeen) finden sich in Wässern von sehr verschiedener Beschaffenheit; deshalb ist es nötig, wenn man aus ihrem Vorhandensein einen Schluß auf die Beschaffenheit des Wassers ziehen will, die vorkommenden Arten genau zu unterscheiden. Auch gibt es grüne Algenarten, wie Vaucheria, Scenedesmus, Pediastrum, die außer in reinem auch in verunreinigtem Wasser vorkommen. Deshalb wird die Beurteilung

der Beschaffenheit eines Wassers auf Grund der Zusammensetzung der niederen Flora vorläufig in der Regel noch sachkundigen Botanikern überlassen werden müssen.

Ein Zeichen für eine vor kurzer Zeit eingetretene Verunreinigung eines Gewässers ist das Vorhandensein der normalen niederen Vegetation, aber in abgestorbenem oder kränkelndem Zustande. Das Absterben der Algenzellen gibt sich in der Regel durch Zusammensinken des lebenden Zellinhaltes und durch Mißfärbungen oder Umfärbungen der gefärbten Inhaltsbestandteile zu erkennen.

δ) Weiter ist es ein Beweis für die Anwesenheit organischer Verunreinigungen im Wasser, wenn sich in demselben vorfinden:

1. größere Mengen von Bakterien, besonders auch Sphaerotilus natans, der in Wasserläufen, die durch gewisse Fabrikabwässer verunreinigt sind, häufig in ungeheuren Massen alle im Wasser befindlichen Gegenstände überzieht und große, schmutzige, wolleähnliche Flocken und Rasen bildet, ferner auch Beggiatoa-Arten, die als kreideweiße, oft schimmelartige Überzüge und Anflüge erscheinen;
2. gewisse Fadenpilze, wie namentlich Leptomitus lacteus (im Auftreten und Aussehen ganz mit Sphaerotilus übereinstimmend);
3. zahlreiche Algen aus der Abteilung der Cyanophyceen; dieselben sind daran kenntlich, daß in ihrem Inhalt nicht rein grüne Farbstoffe enthalten sind, sondern blaugrüne, blaue, olivengrüne und ähnliche Färbungen vorkommen. Besonders die Familie der Oscillatorien (lange, biegsame, mit einer vorwärts kriechenden Bewegung begabte Fadenalgen) liebt verunreinigtes Wasser und größere Mengen von Oscillatorien sind deshalb ein Anzeichen für solches.

Die obige Kommission hat folgende **Vorschrift zur Probenahme aus verunreinigten Gewässern zum Zweck der Untersuchung** der darin vorkommenden Tiere und Pflanzen gegeben:

α) Die Proben sind in reinen Glasgefäßen aufzuheben, welche mit dem zu untersuchenden Wasser vor der Füllung dreimal sorgfältig ausgespült werden müssen. Bier- oder Weinflaschen sind hierzu unbrauchbar.

β) Für jede Untersuchung sind mindestens 2 Proben erforderlich, nämlich:

1. Eine Wasserprobe mit den im Wasser lebenden kleinen Tieren und Pflanzen. Für diese Probe ist ein etwa 1 l haltendes Glas mit weiter Öffnung und gutem Kork- oder Schraubenverschluß (Einmacheglas) am Ufer zu $^3/_4$ mit Wasser zu füllen und in demselben sind von den im Wasser vorhandenen Pflanzen mehrere (10—20) Exemplare recht oft abzuspülen und abzustreifen, um die daran befindlichen Organismen zu gewinnen. Einige wenige Pflanzen werden schließlich in dem Glase belassen. Ebenso sind die verschiedenartig gefärbten Überzüge, Anflüge usw., welche sich auf den im Wasser liegenden Steinen, Holzteilen und Pflanzen usw. vorfinden, abzukratzen oder mitsamt der Unterlage, wenn diese nicht zu groß oder zu schwer ist, in das Sammelgefäß zu werfen. Etwa auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Flocken, Watten, Fladen und dergl., sowie leicht zu sammelnde Tiere, wie Schnecken, Muscheln, Insektenlarven u. a., sind gleichfalls in das Glas einzusetzen. Besteht keine Sicherheit, daß das Gefäß mit der Probe innerhalb etwa 24 Stunden in die Hände des Untersuchenden gelangen kann, so ist es zweckmäßig, den ganzen Inhalt des Glases haltbar zu machen, indem man denselben sofort in ein doppelt so großes Glas überfüllt, in welchem sich ungefähr $^3/_4$ l einer Lösung von 1 % Formalin oder von konzentrierter Pikrinsäure + 2 % Essigsäure [1]) befindet.
2. Eine Bodenprobe. Dieselbe ist in der Weise zu gewinnen, daß der Schlamm oder Sand vom Grunde am Ufer gesammelt und in ein Glas von $^1/_4$—$^1/_2$ l Inhalt gebracht wird, welches zu $^3/_4$ mit Wasser aufzufüllen ist.

---

[1]) Das Formalin ist in jeder Apotheke zu erhalten. Zum Gebrauch werden 3 Teile des käuflichen Formalins mit 100 Teilen destilliertem Wasser gemischt. Ebenso ist auch die Pikrinessigsäure daselbst erhältlich.

3. Aus größeren Gewässern wird zweckmäßig noch eine dritte Probe entnommen, welche mit Hilfe eines feinmaschigen Gazenetzchens (nötigenfalls Planktonnetz) zu gewinnen ist. Das Netzchen ist wiederholt (5—10-mal) zum Zwecke des Fanges der Tiere langsam durch das Wasser zu ziehen und sein Inhalt in ein Glas mit weiter Öffnung überzuspülen.

b) Die Schädlichkeit eines Wassers für die Fischzucht kann ferner festgestellt werden durch Untersuchung der Fische, sei es, daß sie gerade verendet oder noch lebend für den Zweck gefangen wurden, wenn es sich um Verunreinigungen mit Kupfer, Zink, Blei, Arsen, Farbstoff usw. handelt. Man verfährt hierbei in der Weise, daß man die Fische bezw. die Eingeweide und das Fleisch getrennt wie bei einer Leichenuntersuchung auf den fraglichen schädlichen Bestandteil untersucht.

c) Durch Untersuchung des Wassers und direkte Versuche über seine Schädlichkeit für Fische. Dieser Weg ist besonders dann einzuschlagen, wenn mehrere und verschiedenartige Abwässer an der Verunreinigung beteiligt sind oder wenn die Bestandteile des Abwassers je nach Jahreszeit und Witterung sich verändern. So wirken Abwässer mit organischen Schwebestoffen, z. B. solche mit Küchenabfällen, aus Ortschaften usw., solange sie frisch sind,[1]) nicht schädlich, sondern erst nachdem sie in Fäulnis übergegangen sind, wodurch in dem Wasser der Sauerstoffgehalt vermindert wird und Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Ptomaine usw. gebildet werden.

Die bisherigen Versuche über die Schädlichkeit verschiedener Bestandteile der Schmutzwässer für Fische sind meist, besonders diejenigen von C. Weigelt,[2]) in der Weise angestellt, daß die Fische aus einem kleinen Behälter mit gesundem Wasser in einen solchen mit verunreinigtem Wasser gebracht und dann die Wirkung des letzteren beobachtet wurde. Die so erhaltenen Ergebnisse sind, wie Weigelt selbst sagt, nur in den seltensten Fällen auf die natürlichen Verhältnisse übertragbar, da schon die plötzliche Veränderung des Aufenthaltes und des Wassers nachteilig auf die Fische gewirkt haben kann, während die Einwirkung in der Natur sich allmählich vollzieht und der Fisch einer freieren Bewegung fähig ist. Deshalb führten wir[3]) die Versuche in der Weise aus, daß die einzelnen Fische (Karpfen, Schleien, Goldorfen und Forellen u. a.) aus einem größeren gemeinschaftlichen Behälter in kleinere Behälter gebracht werden, die mit demselben Wasser gefüllt sind wie der große Behälter, und hier erst die Fische einen Tag ohne Änderung der Verhältnisse bleiben; dann erst wird das Wasser verändert, indem letzteres durch Leitungswasser, welchem der betreffende schädliche Bestandteil in einem Glasballon zugesetzt worden ist, allmählich verdrängt und ersetzt wird. Wenn auch durch diese Versuchsanstellung den natürlichen Verhältnissen besser entsprechende Versuchsbedingungen geschaffen werden, so muß doch betont werden, daß nicht nur die einzelnen Fischarten, sondern auch die einzelnen Fische derselben Art je nach Körpergewicht und Alter sich gegen einen Schädling sehr verschieden verhalten können, daß daher auch die bei diesen Versuchen gefundene Schädlichkeitsgrenze keine für jeden und alle Fälle zutreffende Gültigkeit hat, sondern nur allgemeine Anhaltspunkte liefern kann. Man wird deshalb unter Umständen selbst direkte Versuche mit den in Frage kommenden Stoffen anstellen müssen, wobei auch noch

[1]) Manche Fische halten sich z. B. mit Vorliebe an solchen Stellen in Flüssen auf, wo sich Abfälle dieser Art in frischem Zustande in dieselben ergießen; auch verzehren sie mit Vorliebe frischen Menschen-Kot.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen 1879, 28, 321, und Archiv für Hygiene 1885, 3, 70.

[3]) Landw. Jahrb. 1897, 26, 75.

besonders die Temperatur des Wassers zu beachten ist; denn im allgemeinen nimmt die Schädlichkeit eines Stoffes mit der Temperatur eines Wassers zu.

Bezüglich der bisherigen Beobachtungen über die Schädlichkeit einzelner Schmutzwässer für Fische vergl. des Verf.s „Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen usw.". Berlin bei Julius Springer, 2. Aufl. 1899.

2. Schädlichkeit für die Viehzucht. Was die Schädlichkeit eines verunreinigten Bachwassers für das Vieh anbelangt, so gelten im allgemeinen dieselben Bedingungen, welche für den Menschen maßgebend sind.

Zwar sind die landwirtschaftlichen Nutztiere nicht so empfindlich wie der Mensch und vertragen dieselben vorübergehend bei vereinzelter Aufnahme ein unreines, sogar schwach fauliges Wasser, dessen einmaliger Genuß bei dem Menschen schon schwerwiegende Folgen haben würde; indessen ist auf die Dauer für die landwirtschaftlichen Nutztiere dasselbe reine Wasser notwendig wie für den Menschen. Dieses gilt besonders für Milchvieh, dessen Milch durch den Genuß eines unreinen Wassers — wenn auch nur durch Aufnahme von Infektionskeimen von außen aus der durch das Wasser verunreinigten Luft — leicht eine fehlerhafte Beschaffenheit annehmen, für trächtiges Vieh, bei dem der Genuß von einem mit fauligen Stoffen und abführenden Salzen (Chloriden, Sulfaten, Nitraten in größerer Menge) verunreinigtem Wasser leicht Abortus verursachen, für Pferde, wo schlechtes Wasser Störungen der Darmtätigkeit und damit Kolikanfälle hervorrufen kann.

Direkt giftige oder nach allmählicher Anhäufung im Organismus giftig wirkende Bestandteile (wie Blei) können in einem etwa verendeten Tier wie üblich nachgewiesen werden. Dasselbe ist der Fall, wenn die Tiere Futter (Heu) verzehrt haben, welches unter dem Einfluß eines verunreinigten Wassers gewachsen ist, z. B. unter dem Einfluß eines mit Zinksulfat, Blei- oder Kupferverbindungen usw. gewachsenen Futters. Man findet dann diese Bestandteile in abnormer Menge im Kot oder bei einem verendeten Tier in den Futterresten des Magen- und Darminhaltes, unter Umständen auch im Harn.

Denn außer der direkten schädlichen Wirkung der verunreinigenden Bestandteile im aufgelösten Zustande beim Genuß des Wassers ist in Betracht zu ziehen, ob die Tiere auch Futter verzehrt haben, welches diese Bestandteile, sei es mechanisch anhängend oder im assimilierten Zustande, enthält.

Lösliche Zink-, Kupfer- oder Bleisalze, arsenigsaure Verbindungen usw. werden z. B. mehr oder minder von den Pflanzen aufgenommen und erzeugen ebenso wie freie Mineralsäuren, Eisenvitriol, ein sog. saures oder abnormes Futter, in welchem das natürliche Verhältnis von Basen zu Säuren gestört ist, und welches ebenso wie ein unter dem Einfluß von Hüttenrauch gewachsenes Futter eine fehlerhafte Veränderung des Blutes, eigentümliche Knochenerkrankungen, eine Verminderung des Milchertrages und allgemeine Abmagerung usw. usw. bewirken kann (vergl. auch unter „Nachweis von Hüttenrauchbeschädigungen").

Zur Entscheidung der Frage der Schädlichkeit eines verunreinigten Bachwassers für das Vieh wird man schwerlich wegen der Kostspieligkeit Versuche an einem sonst gesunden Tiere anstellen können, aber es kann als Regel gelten, daß alle Bestandteile eines Abwassers, welche entweder an sich fremdartig und abnorm sind, oder welche die gewöhnliche natürliche Beschaffenheit eines Wassers verändern oder ein unter ihrem Einfluß gewachsenes abnormes Futter erzeugen, für Zwecke der Viehhaltung unzulässig sind.

3. Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke. Auch hier kann im allgemeinen als Regel gelten, daß alle Bestandteile, welche ein Bach- oder Flußwasser durch

Aufnahme eines Abwassers für den Genuß des Menschen oder Tieres unbrauchbar machen, auch für gewerbliche Zwecke nachteilig sind.

Ein trübes, durch irgendwelche Schlammstoffe oder durch Farbstoffe verunreinigtes Wasser ist z. B. nicht zum Spülen, Waschen, Bleichen oder als Kesselspeisewasser geeignet. Abnorme Mengen von Chloriden (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) oder von Sulfaten verursachen die Bildung von harten Seifen bezw. von Kesselstein oder eine Beschädigung der Kesselwandungen, befördern ein Rosten (Oxydation) von Maschinenteilen usw.

Gewisse gewerbliche Betriebe (Zucker- und Stärkefabriken, Brennereien und Brauereien, Färbereien usw.) erfordern gerade ein sehr reines Wasser. Ein höherer Gehalt an Chloriden beeinträchtigt z. B. die Zuckerausbeute aus Zuckerrüben und die Gärung, wie ebenso ein durch organische Schmutzstoffe verunreinigtes Wasser eine fehlerhafte Gärung verursacht usw. (vergl. S. 597, 647, 706).

4. Schädlichkeit für den Boden. Wenn ein mit Abwasser verunreinigtes Bach- bezw. Flußwasser zur Berieselung benutzt wird, so kann sich die Schädlichkeit nach 3 Richtungen geltend machen:

a) dadurch, daß die etwa vorhandenen Schwebe- oder Schlammstoffe, wie Eisenoxydschlamm, aufgeschlämmter Ton, ölige Stoffe, organische Fasern, Aschen- und Schlackenmassen, den Boden verschlammen bezw. verfilzen und dadurch einerseits denselben mit einer die normale Vegetation unterdrückenden Schlammschicht bedecken, andererseits die Poren des Bodens verstopfen und infolge Verhinderung von Luftzutritt eine Versauerung bewirken;

b) dadurch, daß sie dem Boden an sich abnorme und giftige Stoffe wie Schwefelverbindungen, Metalloxyde, arsenige Säure, Rhodanammonium (Gaswasser) und Farbstoffe usw. zuführen, welche entweder direkt schädlich für die Pflanzen wirken oder, wie die Schwefelverbindungen, Farbstoffe usw., die Oxydationsvorgänge im Boden beeinträchtigen und nach Oxydation dieser Verbindungen schädliche Stoffe liefern (vergl. S. 81);

c) dadurch, daß sie im gelösten Zustande wie freie Mineralsäuren oder Chloride (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) oder wie die Sulfate (Ferrosulfat, Kupfer- und Zinksulfat) bezw. die Nitrate wichtige Pflanzennährstoffe des Bodens, wie Kali, Kalk, Magnesia, auswaschen und den Boden mit der Zeit hieran berauben. Für die freien Mineralsäuren ist dieses an sich einleuchtend; aber auch kochsalzhaltiges Wasser wirkt ebenso wie chlorcalcium- und chlormagnesiumhaltiges Wasser (schon von 0,5—1,0 g für 1 l an) stärker lösend auf die Pflanzennährstoffe des Bodens als reines, destilliertes Wasser, und die Metallsulfate wirken schon in geringster Menge in der Weise nachteilig, daß sie sich mit den kohlensauren, humussauren oder kieselsauren Salzen von Kalk, Magnesia und Kali umsetzen, infolgedessen die leicht löslichen Sulfate der letzteren mit dem Sicker- oder Abrieselwasser fortgeführt werden, während die Metalloxyde im Boden zurückbleiben und sich dort anhäufen.

Die Chloride und sonstige nichtabsorbierbaren Salze wirken ferner noch in der Weise schädlich, daß sie eine festere Aneinanderlagerung des Tones bewirken und dadurch den Boden dicht schlämmen, welche Eigenschaft sogar bis zur Ertraglosigkeit des Bodens führen kann (vergl. S. 82).

Um daher die Frage der Beschädigung des Bodens durch ein mit Abwässern verunreinigtes Bachwasser zu beantworten, muß man je nach den obwaltenden Verhältnissen nicht nur den betreffenden Bestandteil bezw. das Salz selbst im Boden vorfinden, sondern auch die dichte Lagerung oder den geringeren Gehalt an Kalk, Magnesia und Kali usw. gegenüber dem in der Nähe befindlichen Boden

derselben Art nachweisen, welcher nicht unter dem Einfluß des Abwassers gelitten hat.

Die Probenahme des Bodens wird ganz nach S. 4 ausgeführt; man entnimmt an 4—8 verschiedenen Stellen der fraglichen Fläche Proben des Ober- und Untergrundes, ferner in derselben Weise von höher und womöglich tunlichst nahe gelegenen Flächen (sei es Wiese, Acker oder Wald) mit derselben Bodenart, auf die erwiesenermaßen das betreffende Wasser nicht gelangt ist oder gelangen konnte. Handelt es sich um Beschädigung von Wiesen, und kann man von nahe gelegenen, aber nicht mit dem unreinen Wasser berieselten Wiesen mit gleicher Bodenart gesunde Gegenproben erhalten, so ist dies um so besser.

Befinden sich ferner im Untergrund Grundgestein bezw. einzelne Gesteinsfragmente, durch deren Verwitterung der Boden entstanden ist, so werden auch diese sorgfältig gesammelt und mit untersucht, weil sie als Beweis dafür dienen können, ob die abnormen Bestandteile schon im Grundgestein enthalten sind oder nicht.

Ist eine Fläche in verschiedenem Grade durch ein verunreinigtes Wasser verdorben, so werden von den verschiedenartig verdorbenen Stellen Proben entnommen und getrennt für sich untersucht.

Man soll sich nie mit einer einzigen Durchschnittsprobe, weder von verdorbenem noch unverdorbenem Boden begnügen, sondern mehrere, mindestens 2 entnehmen, wenn es sich um eine Parzelle handelt, sonst so viel, als fragliche Parzellen in Betracht kommen.

Die entnommenen Bodenproben werden, wie bei Bodenuntersuchung (S. 6) angegeben ist, gleichmäßig für die chemische Untersuchung vorbereitet und kocht man von denselben etwa 100 g mit 150 ccm konzentrierter Salzsäure + 250 ccm Wasser 2 Stunden lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers. In der salzsauren Lösung werden die Basen, sowohl die von den abnormen Wasserbestandteilen herrührenden, als die natürlich vorhandenen, sowie Schwefelsäure usw. nach S. 24—30 bestimmt.

Chlor bestimmt man nach S. 39 in einem besonderen Teile der Probe durch Behandeln von 100 g Boden mit 1000 ccm destilliertem Wasser und Verwendung von 500 ccm des Filtrats. Wird Blei im Boden vermutet, so zieht man zweckmäßig mit Salpetersäure aus und verfährt nach S. 42; für den Nachweis von Arsen vergl. S. 178.

Bei Böden, welche durch Chloride oder Sulfate oder Nitrate beschädigt sind, findet man durchweg nur verhältnismäßig wenig Chloride oder Schwefelsäure oder Salpetersäure mehr als in gesunden, nicht beschädigten Böden. Das erklärt sich dadurch, daß die Chloride als solche nicht vom Boden absorbiert werden und Sulfate und Nitrate sich mit den Bodensalzen umsetzen, so daß die Schwefelsäure bezw. Salpetersäure in Verbindung mit anderen Basen (Kalk usw.) mit dem Sicker- oder Abrieselwasser ausgewaschen werden.

5. Schädlichkeit für die Pflanzen. Wenn ein Grundstück mit landwirtschaftlichen Nutzpflanzen bezw. Bäumen durch irgend ein verunreinigtes Abwasser verdorben ist, so muß sich dieses auch äußerlich an der Vegetation kundgeben, sei es durch dünnen Stand oder Auftreten abnormer Pflanzen (z. B. von Zinkveilchen für mit Zinkverbindungen, von Atriplex hastata für mit Kochsalz verdorbene Böden) oder durch kümmerliche Entwickelung bis zum vollständigen Absterben. Es ist daher genau die Vegetation der fraglichen Flächen mit der von nahe gelegenen, nicht beschädigten Flächen zu vergleichen und sind die Unterschiede festzustellen, weil unter Umständen Abnormitäten durch die Witterung (Frost, Trockenheit usw.)

bedingt sein können; andererseits sind die Pflanzen bezw. Bäume auf etwaige durch Pilze oder Insekten verursachte Krankheiten und Abnormitäten zu untersuchen. Wenn ein an Grundnässe leidendes, versumpftes Grundstück vorliegt, kann auch die Abnormität in der Vegetation zum größeren oder geringeren Teil hierdurch mitbedingt sein.

Wo es ferner möglich ist, soll man sich über das Wachstum der Pflanzen und Bäume, bezw. über die Erträge vor und nach der Einwirkung des verunreinigten Wassers, sei es nach einer sorgfältigen und hinreichend sicheren Buchführung oder durch Zeugenaussagen, Aufschluß verschaffen.

Aber hiermit darf man sich noch nicht begnügen. Wenn eine offenbare Beschädigung der Vegetation vorliegt, welche durch andere Ursachen nicht erklärt werden kann, so muß man die schädlichen Bestandteile des Wassers auch in oder an den Pflanzen nachweisen können.

Zwar gehen manche pflanzenschädliche Bestandteile, z. B. arsenige Säure — sie wirkt desorganisierend auf das Protoplasma der Wurzeln — nur in äußerst geringer Menge in die oberirdischen Pflanzenteile über, andere schädliche Stoffe, wie Rhodanammonium, erfahren, wenn sie überhaupt aufgenommen werden, alsbald eine Zersetzung, so daß man sie schwerlich in den Pflanzen auffinden wird, aber eine Reihe von derartigen schädlichen Stoffen wird direkt von den Pflanzen aufgenommen und kann darin in erhöhter Menge nachgewiesen werden, so die Chloride, Metallsulfate usw.

Behufs Bestimmung derselben werden zu einer Zeit mit lebhaftem Wachstum (am besten im Juni bis Mitte Juli) gute und hinreichende Durchschnittsproben der Pflanzen bezw. Blätter und Zweige der Bäume von den beschädigten und ebenso gleichzeitig von denselben Pflanzen und Bäumen von nicht beschädigten, möglichst nahe gelegenen Grundstücken mit tunlichst derselben Bodenart entnommen und beide in ganz gleicher Weise nach dem Veraschen auf die fraglichen Bestandteile untersucht (vergl. unter „Pflanzenasche" S. 194 u. ff.).

Bei Bäumen sammelt man zweckmäßig Wurzeln, Holz, Zweige und Blätter für sich und unterwirft diese getrennt der Untersuchung, ebenso Samen und Knollen bezw. Wurzeln getrennt von Stengeln bezw. Blättern. Auch gibt unter Umständen eine Untersuchung der Asche auf Stickstoff, Fett, Rohfaser usw. Aufschluß darüber, wie durch die Einwirkung des verunreinigten Wassers die Beschaffenheit der landwirtschaftlichen Nutzpflanzen beeinträchtigt worden ist.

6. Schädlichkeit für das Grund- bezw. Brunnenwasser. Ein verunreinigtes Bach- oder Flußwasser kann unter Umständen auch dadurch schädlich wirken, daß es in den Boden versickert, weiter ins Grundwasser gelangt und dadurch Brunnen verunreinigt. Dasselbe ist der Fall, wenn das Regenwasser von Schutt- und Schlackenhalden oder Schwefelkiesabbränden oder endlich das Abwasser aus Klär- und Reinigungsanlagen in den Boden versickert.

Man muß in solchen Fällen die fraglichen Bestandteile entweder direkt im Grund- bezw. Brunnenwasser nachweisen können oder wenigstens deren Umsetzungserzeugnisse. So setzen sich, wie schon erwähnt, die Metallsulfate bezw. freie Schwefelsäure oder Salzsäure im Boden mit dem kohlensauren Calcium bezw. kohlensauren Magnesium zu Sulfaten der letzteren und unlöslichen Karbonaten der Metalle um; man wird daher in solchen Fällen, wenn auch nicht die ursprünglichen Sulfate bezw. freien Säuren, so doch eine erhöhte Menge schwefelsaures bezw. Chlorcalcium oder Chlormagnesium im Wasser vorfinden.

Selbstverständlich muß man auch hier Grund- und Brunnenwasser von gesundem, nicht infiziertem Boden tunlichst oberhalb der Grundwasserströmung zum Vergleich heranziehen.

Dabei empfiehlt es sich, an mehreren Stellen zwischen dem fraglichen Brunnen und der verunreinigenden Quelle Grundwasserproben zu entnehmen, um den Gang desselben im Boden zu verfolgen und den Zusammenhang zwischen Brunnen und verunreinigender Quelle zu beweisen.

Mit vorstehenden Ausführungen habe ich nur die wichtigsten Gesichtspunkte andeuten wollen, die bei Beantwortung von Fragen, welche die Flußverunreinigung und deren Schädlichkeit betreffen, zu beachten sind. Ebensowenig wie für Vorschriften zur Untersuchung der Schmutzwässer, so ist es auch hier nicht möglich, für alle und jeden Fall allgemein gültige, zu beachtende Regeln zu geben, weil die Verhältnisse gar zu vielseitig sind.

Die chemische Untersuchung selbst bietet in den seltensten Fällen Schwierigkeiten; bezüglich der Schädlichkeit der verunreinigenden Bestandteile der Abwässer sind in des Verfassers Schrift: „Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen usw.“ (Berlin bei Julius Springer, 2. Aufl. 1899) weitere Anhaltspunkte enthalten, und wo solche fehlen, da müssen nötigenfalls direkt neue einschlägige Versuche angestellt werden.

Beschädigungen der Vegetation durch Rauch und Staub.

Neben der Schädigung von Boden und Pflanzen durch flüssige und feste Abgänge aus Fabriken bilden nicht selten auch die gas- und staubförmigen Erzeugnisse besonders der Hüttenwerke Gegenstand von Klagen und Beschwerden der Grundbesitzer in industriereichen Gegenden.

Der Agrikulturchemiker wird daher häufig auch mit dem Nachweise dieser Art Beschädigungen beauftragt, weshalb hier eine kurze Anleitung, wie diese Beschädigungen nachgewiesen werden können, gegeben werden möge.

Je nach der Natur des in einem Hüttenwerk oder einer Fabrik verarbeiteten Rohstoffes, der fertigen Erzeugnisse und der Abfallstoffe hat sich die Untersuchung zu richten auf schädliche Gase bezw. Dämpfe, wie z. B. Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Fluorwasserstoff, Salpetersäure, Ammoniak, oder auf feste staubförmige Körper, wie Metalloxyde, Soda, Kalk, Kohlenteilchen, lösliche Metallsulfate und Metallchloride usw.

A. Nachweis von Beschädigungen durch gasige und saure Bestandteile des Rauches.

Die schädliche Wirkung der sauren Rauchbestandteile beruht nach Jul. v. Schröder[1]) darauf, daß die Säuren bezw. löslichen Metallsulfate und -chloride sich mit den Wasserdämpfen der Luft auf die Blätter, Nadeln und Pflanzenteile niederschlagen, nicht durch die Spaltöffnungen, sondern von der ganzen Blattoberfläche aufgenommen werden, Wasser aus der Pflanzensubstanz anziehen, die Transpiration in den Blättern bezw. Nadeln herabsetzen, somit die normale Wasserzirkulation abändern, durch welche Störung bei hinreichend starker und anhaltender Einwirkung die Pflanze oder der Baum schließlich abstirbt.

Nach C. v. Nägeli[2]) ist indes die so entzogene Wassermenge (oder bei schwefliger Säure auch die entzogene Sauerstoffmenge) nicht groß genug, um die Wirkungen des Vertrocknens und Absterbens der Blätter hervorzurufen. C. von Nägeli nimmt an, daß die Säure (schweflige Säure) die Lebenstätigkeit des Protoplasmas in den Zellen der Blätter bezw. Nadeln unterdrückt, so daß das Vertrocknen der letzteren nur eine sekundäre Erscheinung ist, welche immer eintritt, wenn in dem Gewebe der Blätter durch irgend eine schädliche Ursache die regelmäßigen Vorgänge gestört werden.

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1872, **15**, 321, 1873, **16**, 447 und 1879, **23**, 392, ferner in J. v. Schröder und C. Reuß, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Berlin 1883.

[2]) C. v. Nägeli, Theorie der Gärung. München 1879, 86 u. 87.

Nach E. Haselhoff und G. Lindau[1]) wirken aber die einzelnen Säuren in physiologischer Hinsicht auf das Plasma verschieden; die schweflige Säure bewirkt eine bedeutende Erniedrigung der Transpiration, die Salzsäure eine solche der Assimilation.

A. Wieler[2]) ist der Ansicht, daß die schweflige Säure bezw. Säuren überhaupt nur durch die Spaltöffnungen der Pflanzen eindringen, womit im Einklange stehe, daß die Schädigungen durch saure Rauchgase zu einer Zeit, wo die Spaltöffnungen am meisten offen seien (wie z. B. bei nebeliger, feuchter Luft und bei Belichtung), am stärksten auftreten. In jedem Falle beruht die schädliche Wirkung auf einer Formveränderung bezw. schließlichen Zerstörung des Plasmas; die Wasserabgabe der Blätter wird durch die Säure nicht — oder nur in vereinzelten Fällen — beeinflußt. Bei der schwefligen Säure liegt vielleicht eine eigenartige Wirkung in der Weise vor, daß sie sich mit Assimilaten (Aldehyden des Proteinmoleküls, Glukose usw.) verbindet und in solcher Verbindung in den Zellen aufgespeichert oder in andere Organe geleitet wird und sich bald in Form von Schwefelsäure abspaltet. Gleichzeitig wird durch sie und andere Säuren die Ableitung der Assimilate gehemmt, was entweder auf eine Verminderung der Fermenttätigkeit oder der Ferment- (Diastase-) Erzeugung zurückgeführt werden muß. Auf alle Fälle ist mit diesen Wirkungen eine Hemmung des Längenwachstums der Pflanzen verbunden, mag man eine direkte Störung des Plasmas der sich streckenden Zellen oder indirekt eine Hemmung der Diastaseerzeugung oder -tätigkeit annehmen.

J. v. Schröder, C. Reuß und W. Schmitz-Dumont[3]) nehmen an, daß die sauren Rauchgase, auch wenn sie mit den meteorischen Niederschlägen auf und in den Boden gelangen, nicht das Wachstum der Pflanzenwurzeln schädigen, sondern eine Schädigung der Pflanzen nur auftritt, wenn die Säuren bezw. sauren Rauchgase mit den Blattorganen der Pflanzen in Berührung kommen. Die Wirkung vom Boden aus kann nur eine indirekte sein.

Welches aber auch die Ursache der Einwirkung der sauren Rauchgase sein mag, jedenfalls kann an der Schädlichkeit derselben nicht gezweifelt und muß der Nachweis der Beschädigung in erster Linie an den Blättern bezw. Nadeln und weiter vielleicht auch im Boden geführt werden. Indes hat man für den Nachweis dieser Beschädigungen eine Reihe von Umständen zu beachten, um in der Beurteilung nicht fehl zu gehen.

I. Vorprüfung und Ortsbesichtigung.

Behufs Nachweises dieser Beschädigungen ist zunächst zu beachten:

1. Die richtige Zeit der Besichtigung und Probenahme. Da die durch saure Rauchgase und Metalldämpfe bewirkten Beschädigungen (Fleckenbildung) eine gewisse Ähnlichkeit mit vergilbten Blättern oder mit durch Nachtfrost oder Dürre bewirkten Beschädigungen haben können, so muß die Besichtigung und Probenahme zu einer Zeit stattfinden, wo ein lebhaftes Wachstum vorhanden ist und wo keine Nachtfröste oder große Trockenheit eingewirkt haben. Die passendste Zeit wird daher im allgemeinen Juni bis Anfang August sein. Aber auch dann hat man sich stets darüber Rechenschaft zu geben, ob für die Zeit und die Gegend Nachtfröste oder

[1]) E. Haselhoff und G. Lindau, Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Berlin 1903, 249.

[2]) A. Wieler, Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen. Berlin 1905.

[3]) Tharandter Forstl. Jahrbücher 1896, **46**, 1.

anhaltende Dürre ausgeschlossen waren. Der Probenahme hat alsdann eine genaue Besichtigung und Untersuchung der äußeren Vegetationsverhältnisse in nächster und weiterer Umgebung der fraglichen schädlichen Quelle voranzugehen. Dabei sind

2. die herrschenden Windverhältnisse der Gegend zu berücksichtigen. Wenn nämlich, wie durchweg in Deutschland, Süd-, Südwest- und Westwinde vorherrschen, so muß sich die Beschädigung auch vorwiegend nach der entgegengesetzten Richtung, also im Osten bis nach Norden hin stärker geltend machen als in der anderen Richtung von der fraglichen Rauchquelle aus; dieses um so mehr, als die Süd- bis West- und nördlichen Winde durchweg feuchter als die östlichen Winde zu sein pflegen und auf diese Weise ebenfalls stärker einwirken. In enggeschlossenen Tälern folgen die Rauchgase indes nicht immer den allgemein wehenden Winden, sondern je nach den Verhältnissen einer oder nur zwei Richtungen, wobei sie sich unter Umständen an einer oder einigen Stellen vorwiegend niederschlagen.

Auch in freier Ebene schlagen sich die Rauchgase bei feuchter und drückender Luft nicht selten regelmäßig an bestimmten Stellen nieder und rufen dort vorwiegend Beschädigungen hervor, während näher und entfernter liegende Stellen verschont bleiben bezw. äußerlich keine Beschädigungen wahrnehmen lassen.

3. Die äußeren sowie inneren Merkmale und Erscheinungen an den Pflanzen und Bäumen. Bei Beschädigungen durch saure Rauchgase treten bestimmte eigenartige äußere Merkmale besonders an den Blättern und Nadeln der Pflanzen bezw. Bäume hervor, die als ein Beweis für diese Beschädigungen angesehen werden können. Hierbei muß aber, wie schon oben angedeutet wurde, berücksichtigt werden, daß durch verschiedene andere Ursachen Erscheinungen an den Blättern bezw. Nadeln auftreten können, die den durch saure Rauchgase hervorgerufenen mehr oder weniger ähnlich sind. Solche Ursachen können z. B. sein:

α) Frost, wodurch nach Fr. Nobbe[1]) an den Blättern Ränderungen bewirkt werden können, die denen durch Salzsäure ähnlich sind. Selbst beim Erfrieren in der Knospe kann Frost auf den späteren Blättern braune und gelbe Flecken zur Folge haben. Wenn eine solche Frostwirkung als möglich anzunehmen ist, empfiehlt sich eine öftere Beobachtung während verschiedener Wachstumszeiten.

β) Dürre und zu starke Besonnung. Anhaltende Dürre bewirkt häufig Spitzenfärbungen und Nadelvertrocknen bei Nadelhölzern, sowie Ränderungen bei Blattpflanzen. Das Braun- bezw. Rotbraunwerden der Nadeln bei Nadelhölzern, die sog. Schüttkrankheit, hat häufig seinen Grund darin, daß die Nadeln durch starke Besonnung zu lebhafter Wassertranspiration veranlaßt werden, der Boden aber die nötige Feuchtigkeit nicht liefern kann.

γ) Ungünstige Bodeneinflüsse, Mangel an Nährstoffen, stauende Nässe, Ortstein usw. Hierdurch werden Wurzel-Krankheiten oder -Verkümmerungen hervorgerufen, von denen auch die oberirdischen Organe in Mitleidenschaft gezogen werden. Kalimangel bewirkt z. B. nach Wilfarth[2]) eine gelb-bräunliche Verfärbung des ganzen Blattes, gelbbraun gefärbte Flecken und Streifen zwischen den Blattnerven, Stickstoffmangel gelbliche, Eisenmangel fahle Verfärbung (Bleichsüchtigkeit) des Blattes.

δ) Pflanzliche Parasiten. Viele parasitische Pilze, die im Innern der Pflanzen leben, wie Uredineen, Chytridiaceen, die Konidienformen von Askomyceten,

[1]) Tharandter Forstl. Jahrbücher 1877, 27, 7.

[2]) Arbeiten d. Deutschen Landw.-Gesellschaft 1902, Heft 68, 96.

besonders die Äcidienform der Uredineen erzeugen gelbe oder rötliche Flecken auf den Blättern, die den durch saure Rauchgase gebildeten ähnlich sind. Hier aber läßt ein Querschnitt durch die Flecken und Betrachtung desselben unter dem Mikroskop leicht eine Entscheidung treffen; denn im Falle einer Pilzbeschädigung wird man das Pilzmycel in oder zwischen den Zellen finden.

ε) Tierische Parasiten. Als solche, Rauchbeschädigungen vortäuschende Insekten kommen z. B. in Betracht: Aphis cerasi (Kirschblattlaus), Rhynchites alliariae (Blattrippenstecher), Chrysomela populi (Pappelblattkäfer), Chermes laricis (Lärchenblattlaus), besonders auch die Nonnenraupe usw.; sie alle erzeugen der Säurewirkung ähnliche Blattflecken. Haben letztere eine solche Entstehungsursache, so wird man an den angefressenen Nadeln oder Blättern, Kotresten, trocknen Raupenhäuten und anderen Merkmalen die Ursache der Schädigung aufdecken können. Jedoch soll man in solchen Fällen, wenn Zweifel bestehen, einen Phytopathologen hinzuziehen.

ζ) Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß nach unseren Versuchen Soda- und Kalkstaub an Blättern ebenfalls Verletzungen, braune Flecken und Ränderungen (bezw. gelbe Spitzen bei den Nadelhölzern) hervorrufen können, welche den durch die sauren Rauchgase hervorgerufenen ähnlich sind.

Alle diese und andere Umstände, welche das Wachstum der Pflanzen und Bäume schädigend beeinflußt haben können, sind bei der Ortsbesichtigung eingehend zu berücksichtigen. Im übrigen werden sich die Rauchbeschädigungen durchweg durch verschiedene äußere und innere Erscheinungen kundgeben.

a) Äufsere Erscheinungen an den Pflanzen und Bäumen. Auf Rasenflächen zeigen sich bei Beschädigungen durch saure Rauchgase oft gelb bis braun gefärbte Stellen, auf denen der Graswuchs entweder ganz zerstört ist oder sich die einzelnen Halme durch ein rostfleckiges, gelbes Aussehen von gesunden Halmen unterscheiden.

Bei Baum-Beschädigungen ist die Rinde der Stämme, welche der fraglichen schädlichen Quelle zugekehrt ist, nicht selten schwarz gefärbt, korrodiert oder gar zum Teil ganz abgefressen, während auf der Schutzseite normale Beschaffenheit vorhanden sein kann.

Die Kronen der Bäume sind bei stärkeren Einflüssen abgestorben, die Zweige entblättert und geschwärzt.

Bei Nadelhölzern fallen die Nadeln ab, die jüngeren Zweige trocknen ein und fallen ebenfalls zu Boden; die so gebildete dicke Schicht („Geniste") zersetzt sich schwer und kann nach Haselhoff und Lindau[1]) in rauchbeschädigten Wäldern, z. B. Fichtenwäldern mit als äußeres Merkmal für eine Rauchbeschädigung dienen.

Vorwiegend aber sind es die Blätter bezw. Nadeln der Bäume, Garten- und Feldfrüchte selbst, auf deren Aussehen man zu achten hat.

Besonders kennzeichnend sind hier die gelbbraun erscheinenden Ränder der Blattspreiten und die zwischen den Blattnerven vorhandenen, ebenso gefärbten größeren oder kleineren Flecken, welche nicht selten an ihren Grenzen einen dunkler gefärbten Rand haben.

Bei starker Einwirkung ist oft das ganze Blatt bis auf einen schmalen Streifen zu beiden Seiten der Mittelrippe gelb gefärbt.

Die Nadelhölzer sind besonders empfindlich gegen schädliche Gase, denn bei ihnen findet man zuerst deutliche Anzeichen einer Schädigung. Vielfach sind die Zweige ganz von Nadeln entblößt oder die letzteren stechen auffallend

---

[1]) E. Haselhoff und G. Lindau, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Berlin 1903, 102.

durch ihre gelben Spitzen gegen die gleichmäßig tiefgrüne Farbe gesunder Exemplare ab.

Nachfolgende Zeichnungen geben ein Bild von dem äußeren Aussehen solcherweise beschädigter Blätter, wie sie in dem Werk „Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch“ von Jul. von Schröder und C. Reuß, Berlin 1883, abgebildet sind.

Die Abbildungen: Blatt von Eiche Fig. 332, von Birke Fig. 333 (S. 899), von Eberesche Fig. 334 (S. 900), von Rotbuche Fig. 335 und 336 (S. 901), von Linde Fig. 337 (S. 902), Nadeln von Fichte Fig. 338 schwach, Fig. 339 (S. 902) stark beschädigt, Kiefer Fig. 340 (S. 903) stark beschädigt, Lärche Fig. 341 (S. 903) — die hellen Stellen der Nadeln sind gelb bis rotbraun und bedeuten die Beschädigungen — sind nach der Natur, von Rauchverletzungen im Harzgebirge durch schweflige bezw. Schwefelsäure hervorgerufen, aufgenommen, während Fig. 342 (S. 903) Blatt des Apfelbaumes, Fig. 343 Blatt des Birnbaumes und Fig. 344 (S. 904) vom Kirschbaum durch Salzsäure bewirkte Verletzungen in der Nähe einer Fabrik, welche Kochsalz auf Salzsäure und Natriumsulfat verarbeitete, darstellen.

Hier sehen die Salzsäureverletzungen allerdings etwas anders aus als die Verletzungen durch Schwefelsäure bezw. schweflige Säure. Bei den Eichen treten meistens Flecken in den Interkostalfeldern auf, die sich zentrifugal ausbreiten; bei der Salzsäurewirkung beginnt das Absterben vom Rande her, so daß Blattränderungen entstehen; indes haben von Schröder und Reuß bei eigenen künstlichen Versuchen über die Einwirkung von schwefliger und Schwefelsäure auf Blätter ganz ähnliche Randverletzungen erhalten.

R. Hartig[1]) hat auch als äußeres Kennzeichen einer Fichtenbeschädigung durch Rauch die Erscheinung angeführt, daß bei abgeschnittenen Fichtenzweigen aus Rauchgegenden, wenn sie wenige Tage der freien Luft und Sonne ausgesetzt werden, eine graugrüne Färbung der Nadeln auftritt, die gegen die freudiggrüne Färbung gesunder Fichtenzweige erheblich absticht. Die beschädigten Nadeln schrumpfen ein, werden trocken und fallen ab.

Gegen diese Behauptung Hartigs wird aber von E. Ramann[2]) geltend gemacht, daß das von Hartig angegebene Verhalten bei jedem Fichtenzweig vorkommen könne, daß auch ein deutlicher Unterschied im Nadelfall hervortrete, je nachdem der Ast im Schatten oder im Licht gewachsen sei. Jede Rauchbeschädigung verursacht Nadelfall; aber nicht jeder Nadelfall darf auf Rauchbeschädigung zurückgeführt werden.

b) **Innere Merkmale an Blättern und Nadeln.** R. Hartig glaubt (l. c.), bei Fichten — nicht bei anderen Nadelhölzern — aus der Rötung der Schließzellen zu beiden Seiten der Spaltöffnungsapparate auf eine Beschädigung durch schweflige Säure oder Schwefelsäure enthaltende Rauchgase — Salzsäure hatte keine Rötung verursacht — schließen zu können und zieht sogar diesen mikroskopischen Nachweis der chemischen Untersuchung vor, ja hält letztere Untersuchung selbst für überflüssig. Demgegenüber weist E. Ramann (l. c.) mit Recht darauf hin, daß bisher der Nachweis nicht erbracht ist, daß andere schädigende Einwirkungen nicht auch eine Rötung der Schließzellen hervorzurufen vermögen, daß das von Hartig gefundene Merkmal bei Fichten wohl ein Hilfsmittel bei dem Nachweise von Rauchbeschädigungen sei, daß dasselbe aber kaum die chemische Untersuchung ersetzen könne.

---

[1]) Forstl. Naturw. Zeitschr. 1896, 5, 245.

[2]) Zeitschr. f. Forst- und Jagdwesen 1896, 28, 551.



Fig. 832. Durch Rauch beschädigtes Blatt der Eiche.



Fig. 833. Durch saure Rauchgase beschädigte Blätter der Birke.

A. Wieler[1]) hat aber direkt nachgewiesen, daß die Rötung der Schließzellen bei gesunden und weniger beschädigten Fichten ebenso häufig auftritt als bei stark beschädigten, und zwar überall bei beginnendem Absterben der Nadeln älterer Jahrgänge. Die Rötung der Schließzellen beruht auf einer Ausscheidung von Gerbsäure, wie bei den herbstlichen Verfärbungen der Blätter, und die Abscheidung der Gerbsäure hat in allen Fällen anscheinend die gemeinsame Ursache in dem Aus-



Fig. 334. Durch saure Rauchgase beschädigte Blätter der Eberesche.

trocknen des Zellinhaltes, infolgedessen die Gerbsäure oder ihre Abkömmlinge nicht mehr gelöst bleiben können. Zu denselben Ergebnissen sind auch P. Sorauer und E. Ramann[1]) gelangt. Die Rötung der Schließzellen tritt nicht bei starken, aber schnell vorübergehenden Säurewirkungen ein, sondern nur bei lang andauernder Einwirkung in einem mittleren Zeitabschnitt der Erkrankung. Die Niederschlagung der Gerbsäure bei den herbstlichen Verfärbungen wie bei Rauchbeschädigungen

---

[1]) Botan. Centralblatt 1899, 80, 50 und 114.



Fig. 335. Junge, durch saure Rauchgase beschädigte Blätter der Rotbuche.



Fig. 336. Ältere, durch saure Rauchgase beschädigte Blätter der Rotbuche.



Fig. 337. Durch saure Rauchgase beschädigtes Blatt der Linde.



Fig. 338.
Zweig einer schwach beschädigten Fichte.



Fig. 339.
Zweig einer stark beschädigten Fichte.

kann aber nach E. Haselhoff und G. Lindau[1]) auch darin ihren Grund haben, daß hierbei die Chlorophyllkörner, Stärke usw. korrodiert und gelöst werden, in-



Fig. 340. Zweig einer Kiefer. (Blätter bezw. Nadeln, Fig. 332—341, sämtlich durch schweflige Säure bezw. Schwefelsäure beschädigt.)

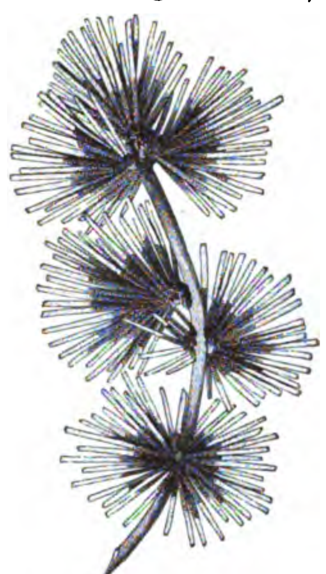


Fig. 341. Zweig einer durch Rauch beschädigten Lärche.



Fig. 342. Blatt eines Apfelbaumes (durch Salzsäure beschädigt).

folgedessen Gerbsäure sich niederschlägt. Auch sonst hat die Rauchbeschädigung noch Ähnlichkeit mit der herbstlichen Verfärbung. Mit dem Verschwinden des

[1]) E. Haselhoff und G. Lindau, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, 1903, 25, 85.

Chlorophylls bei den herbstlichen Verfärbungen treten gelbe oder braun gefärbte Öltropfen auf; dasselbe ist bei den Rauchbeschädigungen der Fall. Wie Haselhoff und Lindau zeigen, zerfließen die Chlorophyllkörner durch die Säurewirkung und bilden mit dem Plasma eine homogene Masse, die sich zuletzt braun färbt; hierbei treten häufig ölartige Tropfen auf, die sich ebenfalls braun färben, worauf weiter eine Bräunung der Zellmembran folgt. Außer der Austrocknung der Zelle gibt es auch noch andere Ursachen zur Verfärbung der Blätter, welche der durch Säurewirkung gleich oder ähnlich ist. Die mikroskopische Untersuchung kann daher bis jetzt keinen sicheren Anhalt für Rauchbeschädigungen geben.



Fig. 343. Blatt eines Birnbaumes. Fig. 344. Blätter eines Kirschbaumes. (Durch Salzsäure beschädigt.)

Weiter aber darf man daraus, daß die Erscheinungen an und in den Blättern bezw. Nadeln Ähnlichkeit mit den durch allgemeine Naturvorgänge bedingten Erscheinungen haben, nicht schließen, daß die Rauchbeschädigungen nicht beanstandet werden dürfen. Die Verfärbungen der Blätter im Herbst oder durch anhaltende Dürre verlaufen langsam und allmählich und wandern die gebildeten Lösungserzeugnisse in den Stamm zurück; bei den Rauchbeschädigungen aber handelt es sich um einen naturwidrigen, in kürzester Zeit verlaufenden Eingriff in die Wachstumsverhältnisse der Blätter bezw. Nadeln, und wenn die Verfärbungen der Blätter im Herbst oder nach anhaltender Dürre dem Wachstum der Pflanze oder des Baumes eine Grenze setzen, so ist von den durch Rauchbeschädigung hervorgerufenen Verfärbungen dasselbe anzunehmen, d. h. sie schädigen das Wachstum der Pflanze oder des Baumes unausgesetzt, und zwar in naturwidriger Weise. Auch braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß ebenso wie die Blätter und Nadeln

alle anderen Organe, die wie Blattstiele, Ranken, Nebenblätter und Stengel Chlorophyll enthalten, in gleicher Weise wie erstere durch saure Rauchgase geschädigt werden.

c) Innere Veränderung der Stammorgane. Die durch die Einwirkung der sauren Rauchgase hervorgerufene Schädigung der Assimilationsorgane hat naturgemäß auch eine geringere Erzeugung von organischer Substanz (von Baustoffen)

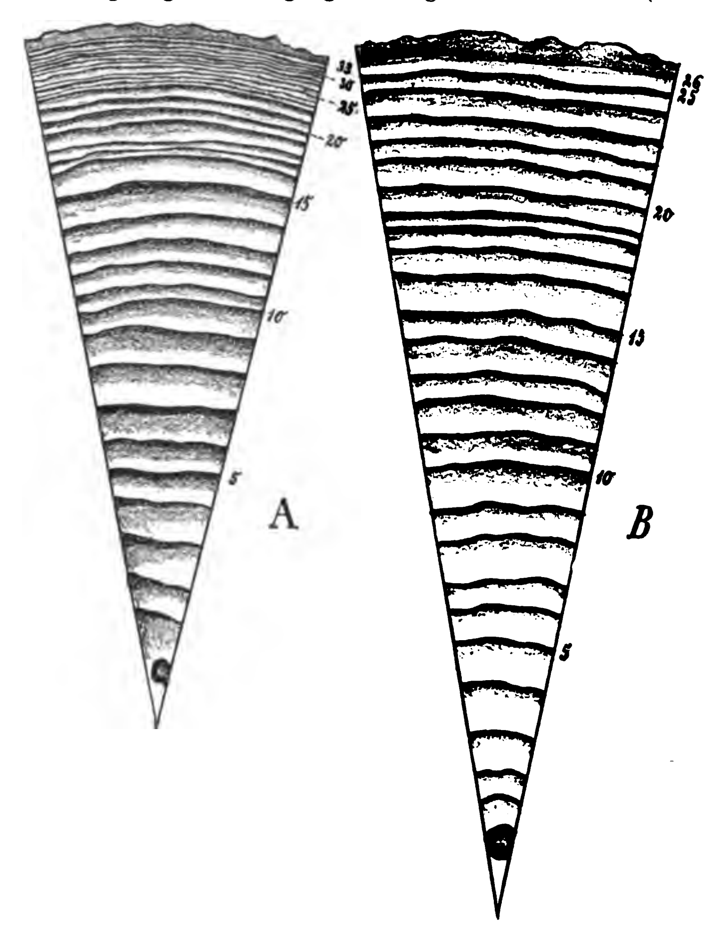


Fig. 845. Stücke von Hirnschnitten einer Fichte von Grevenbrück, gefällt im Herbst 1901. A rauchgeschädigter, etwa 33 Jahre alter Baum, dessen Jahresringe sich von 1885 ab verengern. B gesunder Baum, etwa 26 Jahre alt. Natürliche Größe. Nach Haselhoff und Lindau.

zur Folge und muß weiter auch das Wachstum der Zellen im Innern des Stammes beeinträchtigen. Das Zurückgehen des Zuwachses macht sich dann in einer Verschmälerung der Jahresringe bezw. in einer Verminderung des Durchmessers geltend. Diese Erscheinung, auf die zuerst C. Reuß aufmerksam gemacht hat, macht sich am deutlichsten bei den Nadelhölzern bemerkbar, weniger bei den Laubhölzern, weil bei diesen infolge der unbegrenzten Neubildungsfähigkeit der Blätter (vergl. unter No. 4) die Schädigung eine langsamere als bei den Nadelhölzern ist. Haselhoff und Lindau führen (l. c. S. 104 u. ff.) eine Reihe solcher Schädigungen auf, von denen eine, nämlich von einer Fichte, hier mitgeteilt werden möge.

In Fig. 345, S. 905 stellt A einen Kreisausschnitt vom Hirnschnitt[1]) eines rauchbeschädigten, 33-jährigen Fichtenstammes dar, B ein entsprechend großes Stück von einer gesunden Fichte. Beide Hirnschnitte stammen aus derselben Gegend (Grevenbrück i. Westf.); Fichte A hat seit 1875 unter dem Einfluß der Rauchgase einer Schwefelsäurefabrik gestanden, während Fichte B aus einer völlig rauchfreien, eine Stunde von der Fabrik entfernten Stelle stammte. Die Verschmälerung der Jahresringe tritt erst deutlich von 1885, also erst 10 Jahre nach Errichtung der Fabrik hervor; das hat seinen Grund darin, daß der Betrieb der Schwefelsäurefabrik im Anfange nur gering war und erst allmählich vergrößert wurde. Der kranke Stamm A hat trotz des um 7 Jahre höheren Alters einen beträchtlich geringeren Durchmesser als B. Der schmale Jahresring 11 bei A und ebenso Jahresring 19 bei B müssen wohl auf andere Ursachen (Trockenheit oder Raupenfraß) in dem betreffenden Jahr zurückgeführt werden. Von dem 20. Jahresringe an (1885) tritt aber bei A eine erhebliche und beständige Verschmälerung der Jahresringe ein.

C. Reuß unterscheidet zwischen chronischen, d. h. dauernden, und akuten, d. h. einzelnen heftigen aber vorübergehenden Rauchbeschädigungen; nur bei ersteren kann eine anhaltende Verschmälerung der Jahresringe eintreten, während akute Raucheinwirkungen nur einjährige Pflanzen, selten Bäume dauernd schädigen können.

Wenn Rauchbeschädigungen einerseits, Insektenfraß oder Pilzwucherungen andererseits gleichzeitig auftreten, so wird vielfach die Frage zu beantworten sein, ob Insektenfraß und Pilzwucherungen die Folge der Rauchwirkungen, bezw. in welchem Umfange sie an der Schädigung beteiligt sind? Diese Fragen sind nach bisherigen Erfahrungen schwer zu beantworten. Von einigen Seiten wird geltend gemacht — und diese Ansicht hat etwas für sich —, daß schwächliche oder kranke Bäume bezw. Pflanzen eher von Insekten und Pilzen befallen werden, bezw. denselben weniger Widerstand zu leisten imstande sind, als gesunde, kräftige Pflanzen und Bäume, daß Insekten und Pilze in rauchbeschädigten Wäldern überhaupt keinen Schaden mehr anrichten können. Von anderer Seite[2]) wird dann aber den Insekten und Pilzen die Hauptschuld an der Schädigung zugeschrieben. Wenn Insektenfraß und Pilzwucherung nur vorübergehend in einem oder einigen Jahren auftreten, die Raucheinwirkungen aber anhalten, dann wird man durch Vergleichung der Verschmälerung der Jahresringe oder der Erscheinungen an Blättern und Nadeln in den einzelnen Jahren annähernd feststellen können, ob und welchen Anteil Insektenfraß und Pilzwucherung an der Schädigung haben. Bei fortgesetzter Einwirkung beider Schädigungsursachen wird man die Frage überhaupt nicht genau beantworten können; ohne Zweifel ist aber der Raucheinwirkung stets ein Teil der Schädigung mit zuzuschreiben.

4. Der verschiedene Grad der Erkrankung der einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte. Die einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte sind sehr verschieden empfindlich bezw. widerstandsfähig gegen saure Rauchgase. Manche empfindliche Sorten zeigen schon bei einer geringgradigen Einwirkung eine deutlich wahrnehmbare äußere Erkrankung; andere, weniger empfindliche Sorten dagegen können erhebliche

[1]) Zur Gewinnung solcher Ausschnitte bedient man sich zweckmäßig des von Preßler eingerichteten Zuwachsbohrers, dessen Handhabung im „Leitfaden für Holzmeßkunde" von Schappach beschrieben ist. Wenn die Schnitte geglättet oder poliert werden, lassen sich die Jahresringe deutlich sehen und messen.

[2]) Ein befremdendes Aufsehen erregte nach dieser Richtung seinerzeit die Schrift von B. Borggreve, Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk 1895.

Mengen des schädlichen Stoffes in sich aufgenommeu haben, ohne daß sie äußerlich die schädliche Einwirkung erkennen lassen.

Im allgemeinen wird die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen beeinflußt durch die der betreffenden Pflanze mehr oder weniger zusagende Bodenbeschaffenheit und die klimatischen Verhältnisse derart, daß diejenigen Pflanzen die größte Widerstandsfähigkeit zeigen, welche unter normalen Verhältnissen für den betreffenden Boden und das betreffende Klima am besten passen.

Auf Grund vieler Beobachtungen und Ermittelungen stellen v. Schröder und Reuß in ihrem genannten Werke, und zwar für das Harzgebirge folgende Reihenfolge der Widerstandsfähigkeit der Waldbäume (von oben nach unten abnehmend) auf:

1. Spitzahorn, Acer platanoides,
2. Eiche, Quercus-Arten
3. Berg- und Feld-Ahorn, Acer pseudoplatanus campestris,
4. Balsam- und Schwarzpappel, Populus balsamifera nigra,
5. Aspe, Populus tremula,
6. Ulme, Ulma effusa,
7. Esche, Fraxinus excelsior,
8. Weiß- und Sahlweide, Salix alba und S. caprea,
9. Akazie, Robinia pseudoacacia,
10. Kastanie, Aesculus hippocastanum,
11. Apfelbaum, Pirus malus,
12. Winterlinde, Tilia parvifolia,
13. Eberesche, Sorbus aucuparia,
14. Roterle, Alnus glutinosa,
15. Birke, Betula alba,
16. Sommerlinde, Tilia grandifolia,
17. Hainbuche, Carpinus betulus,
18. Rotbuche, Fagus silvatica,
19. Vogelkirsche, Prunus avium,
20. Kiefer, Pinus silvestris,
21. Fichte, Abies excelsa.

Die Eiche ist, wie viele Untersuchungen gezeigt haben, das widerstandsfähigste Laubholz; sie geht am nächsten an die Rauchquelle heran, während Birken, Buchen, besonders aber die Nadelholzarten sich als sehr empfindlich gegen Hüttenrauch erwiesen haben.

Zwar werden die Nadeln der letzteren nicht so leicht vom Rauch beschädigt als die Blätter der Laubbäume; sie haben dafür aber nur eine beschränkte Neubildungsfähigkeit, während die Blätter der Laubbäume eine ungleich geringere Widerstandsfähigkeit, aber dafür eine fast unbegrenzte Neubildungsfähigkeit besitzen. Wenn bei den Nadelhölzern ein junger Trieb abgestorben ist, so wird in derselben Wachstumszeit durchweg kein neuer gebildet, und so kommt es, daß die Nadelhölzer in Fällen von Rauchbeschädigungen trotz der geringeren Empfindlichkeit der Nadeln in Beständen eher abzusterben pflegen als Laubhölzer.

Zu den empfindlichsten Bäumen sind auch die Obstbäume zu rechnen, und zwar sind es hier die Pflaumen und Kirschen, welche weniger Rauch vertragen und schneller leiden als Äpfel und Birnen.

Selbstverständlich leiden die einzelnen Individuen einer und derselben Baumart nicht gleich stark. Wie unter den Menschen und Tieren z. B. das besser ernährte Individuum eine Krankheit abwendet oder übersteht, so widersteht auch das kräftig ernährte Individuum eines Baumes in üppigem Wachstum dem Anprall der schädlichen Dämpfe ohne Zweifel eher als ein an sich schwächliches Individuum.

So kann es kommen, daß z. B. der eine Apfelbaum bereits abgestorben ist, während ein anderer noch mäßiges Wachstum und einen Fruchtansatz zeigt.

Unter den landwirtschaftlichen Feld- und Gartenfrüchten sind Kartoffeln und Hackfrüchte am widerstandsfähigsten, dann folgen die Halmfrüchte, von denen das Wintergetreide am meisten aushält; am empfindlichsten sind Klee, Futtergewächse und Gräser im Jugendzustande.

Wir hatten Gelegenheit, Untersuchungen von durch Hüttenrauch geschädigten Feld- und Gartenfrüchten auszuführen, welche zeigen, wie verschieden die Größe

der Aufnahme von Schwefelsäure[1]) durch dieselben unter sonst gleichen Verhältnissen sein kann.

Es wurden in 1000 Teilen sand- und wasserfreier Blattsubstanz nachstehende Mengen Schwefelsäure (SO_3) gefunden:

Pflanzen:	gesund	krank	Differenz zwischen gesund u. krank
Bohnen	6,119	6,561	0,442
Buchweizen	5,175	5,880	0,705
Gras	7,105	8,336	1,231
Roggen	3,684	5,610	1,926
Weizen	2,179	4,412	2,233
Kohl	27,29	30,843	3,553
Hafer	2,926	6,788	3,862
Kartoffeln	13,00	17,500	4,500

Im übrigen muß nochmals betont werden, daß die vorstehende Empfindlichkeitsskala nur einen relativen Wert hat, d. h. daß sie nur da mit einer gewissen Regelmäßigkeit auftritt, wo die Gewächse unter den ihnen günstigen Bedingungen wachsen. Sind diese Bedingungen je nach Bodenart, Düngung, Witterung usw. für die einzelnen Arten ungünstige, so kommen auch vielfach Abweichungen von vorstehenden Regeln vor.

Stehen aber die Gewächse unter den gleichen und günstigen Verhältnissen, dann ist die vorstehende Empfindlichkeitsskala insofern für die praktische Begutachtung von Bedeutung, als darnach im allgemeinen die einzelnen Bäume und Pflanzengattungen erkrankt sein müssen. Wenn in einer Waldparzelle unter sonst gleichen Verhältnissen die Eichen oder Buchen mehr erkrankt und abgestorben sind als die Nadelhölzer, oder desgleichen in einem Obsthof die Äpfelbäume mehr als die Pflaumenbäume, so ist entweder eine Rauchbeschädigung durch saure Dämpfe ausgeschlossen oder es sind neben dieser noch andere Ursachen der Erkrankung vorhanden.

Die durch schweflige Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure oder Metallsulfate bewirkten braunen Ränderungen und Flecken der Blätter bezw. Nadeln sehen sich äußerlich mehr oder weniger gleich, d. h. man kann aus den äußeren Erscheinungen nicht schließen, ob eine Beschädigung durch Salzsäure oder Schwefelsäure bezw. schweflige Säure vorliegt (vergl. S. 898).

5. Grad der Erkrankung je nach der Entfernung von der Rauchquelle. Der Grad der Erkrankung der Gewächse muß, wie schon unter 2, S. 896 geltend gemacht ist, da am stärksten sein, wo sich die Rauchgase am meisten und im konzentriertesten Zustande niederschlagen. Mitunter kommt es vor, daß bei Bäumen, die durch einen Vorbau (z. B. ein Haus usw.) zum Teil vor den sauren Rauchgasen geschützt sind, entweder nur der obere oder seitliche Teil, der von den Rauchgasen regelmäßig berührt wird, beschädigt ist, während der übrige Teil grün und nicht beschädigt erscheint. In gebirgigen Gegenden macht sich die schädliche Einwirkung nicht selten nur in einer gewissen Höhenlage, die vorwiegend und regelmäßig den Rauchgasen ausgesetzt ist, geltend, während die unteren und höheren Lagen keine Beschädigungen zeigen. Im übrigen tritt die Beschädigung naturgemäß in der Nähe der Rauchquelle stärker hervor, als weiter entfernt. Häufig beobachtet man

---

[1]) Bei Garten- und Feldgewächsen ist der Gehalt an Schwefelsäure allerdings auch sehr von der Art der Düngung abhängig.

drei oder mehr Zonen um die Rauchquelle herum. In der ersten ist alles abgestorben, in der zweiten weiteren Entfernung zeigen die Bäume schon vielfach trockne Kronen und Äste, während die Blätter und Nadeln die äußeren Krankheitserscheinungen deutlich hervortreten lassen; in der dritten Zone fangen nur letztere Erscheinungen an, an Blättern und Nadeln sich eben bemerkbar zu machen.

In nächster Nähe der Rauchquelle machen Schwefelsäure und lösliche Metallsulfate, wenn solche vorhanden sind, sich am stärksten geltend, weil sie als die spezifisch schwersten Bestandteile der Rauchgase sich am ersten niederschlagen.

Mit der größeren Entfernung von der Rauchquelle muß dann auch der Gehalt der Gewächse an dem schädigenden Bestandteil abnehmen. Dieses pflegt auch durchweg der Fall zu sein; so fanden wir z. B. bei einer durch Rauchgase einer Zinkblende-Rösthütte verursachten Beschädigung in derselben Richtung von letzterer für 1000 Teile sandfreie Pflanzentrockensubstanz an Schwefelsäure (SO_3) in einer Entfernung von:

	2 km		4 km		6 km von der Fabrik	
	Eiche	Weimutskiefer	Eiche	Weimutskiefer	Eiche	Weimutskiefer
Blätter . . .	8,26	6,98	5,60	5,46	4,92	3,89
Junge Zweige	2,85	2,42	2,44	2,48	2,48	1,94

Auch dieser Grad der Erkrankung und der verschiedene Gehalt an dem schädigenden Bestandteil je nach der Entfernung von der Rauchquelle kann als Anhaltspunkt mit dienen zur Entscheidung der Frage, ob vorwiegend oder nur eine Rauchbeschädigung vorliegt oder nicht. Denn wenn die Beschädigung durch andere Ursachen bewirkt worden ist, muß der Gehalt an dem vermuteten schädigenden Bestandteil in einer geringeren oder größeren Entfernung von der schädigenden Quelle mehr oder weniger gleich sein.

II. Probenahme.

Nachdem man sich über alle vorstehenden Punkte Rechenschaft gegeben hat, schreitet man zur Probenahme der Gegenstände für die botanische und chemische Untersuchung.

An solchen Orten, an denen die Blätter die oben beschriebenen Erscheinungen zeigen, die auf eine Erkrankung durch äußere Einflüsse schließen lassen, bezw. an denen Pflanzen oder Bäume durch Rauchgase beschädigt sein sollen, entnimmt man von jeder Art der in Frage kommenden Pflanzen, und zwar von verschiedenen Stellen diejenigen Blätter nebst den fleischigen Blattstielen, welche vorwiegend jene vorher beschriebenen Merkmale tragen, und zwar so viel, daß das Gewicht derselben etwa $^1/_2$—1 kg beträgt.

Kennzeichnend für die Rauchbeschädigungen ist es meistens, daß beim Abbrechen der Blätter und Zweige die Hände stark geschwärzt, dagegen bei gesunden Bäumen und Pflanzen nur schmutziggrün werden.

Von Bäumen nehme man die Proben möglichst aus der Krone und von den Spitzen der Zweige, von Feldfrüchten ganze Pflanzen, jede Art für sich, von mehreren Stellen der fraglichen Grundstücke.

Dabei ist besonders zu achten auf Art, äußere Gestalt und Färbung der Flecken, etwaigen Insektenfraß (bezw. Insektenreste) und Pilzwucherungen bezw. Fruktifikationen. Um die Blätter bezw. Nadeln, Zweige usw. hierauf im Laboratorium noch besonders mikroskopisch zu prüfen, wird ein Teil der entnommenen Proben in eine Blechkapsel gefüllt oder zwischen Papier eingelegt, ein anderer Teil wird zweckmäßig in bis zu einem Drittel mit Wasser verdünnten Alkohol gesteckt, während die für die chemische Untersuchung bestimmten Proben in reine, dichte Säckchen gefüllt werden können.

Man entnimmt die ersten Proben in der Nähe der schädigenden Rauchquelle, weitere in der 2. oder 3. Zone in größerer Entfernung von derselben, bezw. von den Grundstücken, für welche die Säurebeschädigung in Betracht kommt, verfolgt dann die Vegetation in derselben Richtung von der Fabrik, bis man an Stellen kommt, wo äußere Krankheitserscheinungen gar nicht mehr zu bemerken sind, sondern ein gesundes, kräftiges Wachstum vorhanden ist.

Hier entnimmt man von ganz denselben gleichalterigen Baumarten, Feld- oder Gartenfrüchten, welche an den fraglichen Stellen als beschädigt angesehen worden sind, gesunde Gegenproben, indem man jedesmal die Zeit der Probenahme, den Standort, die Lage zu und die Entfernung von der Rauchquelle, hauptsächlichste Windrichtung, Witterungsverhältnisse, Alter und Entwickelungszustand der Pflanzen usw. niederschreibt.

Die gesunden Gegenproben müssen von denselben Arten auf tunlichst derselben Bodenart entnommen werden. Weil dieses aber nicht immer angeht und häufig der Einwand gemacht wird, daß der erhöhte Gehalt an Säure (Schwefel- oder Salzsäure) von einem Mehrgehalt des Bodens herrühren könnte, so empfiehlt es sich, stets an den Stellen, wo die Pflanzen- bezw. Blattproben entnommen werden, auch Bodenproben zu entnehmen, und zwar von Ober- und Untergrund, von letzterem jedesmal bis zur Tiefe der Wurzeln, also auf Wald- und Obstbaumparzellen bis zu 1 m Tiefe (vergl. S. 4). Die Entnahme der Bodenproben hat, wie noch ausdrücklich hervorgehoben werden muß, nicht den Zweck, um etwa aus der Bestimmung der Schwefelsäure oder des Chlors usw. des Bodens der beschädigten Fläche etwa die Einwirkung der sauren Rauchgase herleiten zu wollen. Denn eine Erhöhung des Gehaltes des Bodens an der betreffenden Säure aus den Rauchgasen läßt sich wohl selten oder kaum jemals nachweisen. Die Probeentnahme und Untersuchung des Bodens auf den schädigenden Bestandteil hat vielmehr lediglich den Zweck, festzustellen, wie sich der Gehalt hieran in dem Boden von geschädigten und gesunden Flächen verhält. Der Boden wird zweckmäßig in Holzkistchen oder auch sehr dichten Säckchen verpackt.

Bei Feld- und Gartengewächsen ist dazu auch die Art und Menge der vorhergegangenen Düngung zu vermerken.

Die so entnommenen Proben werden im Laboratorium in üblicher Weise für die Untersuchung vorbereitet; man läßt sie in einem säurefreien Raum an der Luft abtrocknen, verfährt mit dem Boden nach S. 6 und ff., während die Blatt- und Pflanzenproben bei 50—60° vorgetrocknet und mittels einer Schrotmühle gepulvert werden (vergl. S. 254).

III. Chemische Untersuchung der entnommenen Pflanzenteile.

1. Bei Beschädigung durch Schwefelsäure und schweflige Säure. Unter den Säuren, welche eine Beschädigung der Vegetation hervorrufen, nehmen die schweflige Säure und Schwefelsäure den größten Umfang ein; denn sie finden sich nicht nur in den Röstgasen von Schwefel und Schwefelmetallen, sondern in jedem Steinkohlen- und Braunkohlenrauch. Auch in Kokereien, Superphosphat-, Ultramarin-, Soda-, Sulfitzellulose-Fabriken, Glashütten, Ziegeleien und Schlackenhalden usw. treten häufig größere Mengen dieser Säuren auf. Da die Säuren nach den Versuchen von Stöckhardt und von Schröder in die Blätter eindringen, bezw. von diesen aufgenommen werden, so müssen die solcherweise beschädigten Blätter bezw. Pflanzen einen erhöhten Gehalt an Schwefelsäure aufweisen.

In den meisten Fällen genügt es:

a) Die Gesamtmenge des Schwefels zu bestimmen. Für den Zweck werden 10 g der lufttrocknen, feinpulverigen Substanz mit 50 ccm einer Sodalösung, welche 50 g reines wasserfreies Natriumkarbonat in 1 l enthält, in einer Platinschale gut gemischt, zur Trockne verdampft und über einer Spiritusflamme[1]) verkohlt.

Die verkohlte Masse wird nach S. 194 mit Wasser ausgelaugt, die ausgelaugte Kohle vollständig verbrannt,[2]) Lösung + Asche mit so viel schwefelsäurefreier Kaliumpermanganatlösung[3]) vermischt, daß die Flüssigkeit dauernd gefärbt bleibt, um das gebildete Schwefelnatrium in Sulfat überzuführen, dann unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure abzuscheiden, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mittels Chlorbaryums gefällt, indem man den erhaltenen Niederschlag wie üblich durch Auskochen mit Salzsäure reinigt.

Der nach Aufnehmen der Asche mit Salzsäure auf dem Filter verbleibende Rückstand dient zur Bestimmung des Sandes, indem man ihn mit einer mäßig konzentrierten Lösung von Soda und Ätznatron auskocht, filtriert und einäschert.

Die Menge der vorhandenen Schwefelsäure wird auf sand- und wasserfreie Substanz sowie auf Prozente der Asche umgerechnet.

Diese wie die anderen Untersuchungen werden stets ganz gleichmäßig bei kranken wie gesunden Gegenproben ausgeführt.

b) Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure, bezw. des anhängenden Flugstaubes. Bei Begutachtungen von Rauchschäden wird nicht selten eingewendet, daß die Bestimmung der Schwefelsäure nach vorstehendem Verfahren unzulässig sei, weil dieselbe nicht bloß die fertig gebildete Schwefelsäure, auf welche es hier allein ankomme, einschließe, sondern auch den an Eiweiß oder Metallen gebundenen Schwefel. Wenngleich bis jetzt nicht erwiesen ist, daß die durch die Blätter aufgenommene schweflige Säure oder Schwefelsäure als solche längere Zeit bestehen bleiben und die letztere nicht ebenso wie die durch die Wurzeln aufgenommene Schwefelsäure zu organischen Verbindungen reduziert wird, so empfiehlt es sich doch, unter Umständen auch eine Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure vorzunehmen und damit eine Bestimmung der löslichen und unlöslichen Metalle zu verbinden. Man erfährt auf diese Weise auch, ob neben den Säuren lösliche Metallsulfate bezw. Metallchloride und weiter Flugstaub eingewirkt haben. Denn fast stets kommt neben den Rauchgasen auch Flugstaub in Betracht. Behufs Nachweises dieser Bestandteile werden 25—50 g der feingepulverten Substanz nach S. 224 zuerst mit Wasser gekocht und ausgewaschen und die wässerige Lösung in zwei Teile geteilt; die eine Hälfte verdampft man unter Zusatz von kohlensaurem Natrium bis zur deutlich alkalischen Reaktion zur Trockne, äschert ein und verfährt wie unter a zur Bestimmung der Gesamt-Schwefelsäure.

---

[1]) Da Leuchtgas häufig nicht unwesentliche Mengen Schwefelverbindungen enthält, die möglicherweise als Verbrennungserzeugnisse (schweflige und Schwefelsäure) in den Schaleninhalt gelangen können, wird die Veraschung zweckmäßig über einer Spiritusflamme aus reinem, nicht denaturiertem Spiritus vorgenommen.

[2]) H. Wislicenus u. a. haben vorgeschlagen, die verkohlte Masse mit Wasserstoffsuperoxyd zu durchfeuchten, auf dem Wasserbade einzutrocknen und dann weiter zu verbrennen. Das Verfahren ist empfehlenswert, jedoch ist vor allem zu berücksichtigen, daß das gewöhnlich im Handel vorkommende Wasserstoffsuperoxyd häufig sehr unrein ist (Chloride, Sulfate enthält), das chemisch reine Wasserstoffsuperoxyd, das nur angewendet werden kann, aber sehr teuer ist.

[3]) Vergl. Schmitz-Dumont, Tharandter forstw. Jahrbücher 1896. 1. Beim Einäschern unter Zusatz von Natriumkarbonat bilden sich wechselnde Mengen von Schwefelnatrium.

Die andere Hälfte wird für sich oder unter Zusatz von etwas Salpeter eingedampft und eingeäschert, um in der Asche die löslichen Metallverbindungen (Blei, Kupfer, Zink usw.) wie üblich (vergl. S. 203) zu bestimmen.

Den Rückstand von der Behandlung mit Wasser durchfeuchtet man mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wie unter a, trocknet, verascht, verdampft die Asche mit Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, teilt die Lösung in 2 Teile und bestimmt wie vorhin in der einen Hälfte die Schwefelsäure, in der anderen die Metalle.

Man erfährt auf diese Weise die Menge des unlöslichen Schwefels und der unlöslichen Metalle, welche in Form von Oxyden oder Schwefelverbindungen einen Anhaltspunkt für die Menge des vorhandenen Flugstaubes geben. Letztere geht durchweg mit der vorhandenen Schwefelsäure parallel.

Auch hat es nach verschiedenen vergleichenden Bestimmungen keinen Einfluß auf die Schlußfolgerungen, ob man nur die in Wasser lösliche Schwefelsäure bezw. Schwefelverbindungen oder den Gesamt-Schwefel zugrunde legt; denn die Beziehungen im Gehalt zwischen „krank" und „gesund" bleiben dieselben. So fand Verfasser an Schwefelsäure für die sandfreie Trockensubstanz der Blätter bezw. Nadeln:

	Fichte		Birnbaum		Pflaumenbaum	
	krank	gesund	krank	gesund	krank	gesund
	%	%	%	%	%	%
1. Durch Einäschern mit Soda .	0,695	0,501	0,404	0,300	0,523	0,420
2. Durch Ausziehen mit Wasser	0,664	0,282	0,389	0,149	0,507	0,223

Hier stellt sich sogar das Verhältnis der in Wasser löslichen Schwefelsäure zwischen krank und gesund als ein weiteres heraus wie bei der Gesamt-Schwefelsäure, was darauf hinzudeuten scheint, daß durch die Einwirkung der Säure-Dämpfe der Lebensvorgang in den Blättern bezw. Nadeln gestört wurde, infolgedessen nicht soviel Schwefelsäure zu unlöslichen organischen Verbindungen umgewandelt worden ist, als bei den gesunden Bäumen.

A. Wieler (l. c. S. 376) hält auch die Bestimmung der schwefligen Säure in den Blättern und Nadeln, wenigstens von in der Nähe der schädigenden Fabrik wachsenden Bäumen und Pflanzen, durch das Destillationsverfahren für wichtig. In weiter Entfernung von der Rauchquelle konnte er aber in den beschädigten Blättern nicht mehr schweflige Säure nachweisen als in gesunden Blättern.

c) Bestimmung der Asche und der Kohlensäure derselben. Das Eindringen der Säuren von außen in die Blätter bezw. Nadeln hat häufig ein Nachwandern von Basen aus dem Innern in letztere zur Folge, wodurch einerseits der Aschengehalt in den erkrankten Blättern bezw. Nadeln erhöht, andererseits der Kohlensäuregehalt der Asche unter Umständen vermindert werden kann.

Verfasser fand z. B. bei einer gleichzeitig durch schweflige Säure bezw. Schwefelsäure und durch Salzsäure aus einer chemischen Fabrik verursachten Beschädigung unter anderen für die sandfreie Trockensubstanz der Blätter:

	Gesamtasche (kohle- und sandfrei)	Schwefelsäure	Chlor	Kohlensäure in d. Asche von 100 g Trockensubstanz	Kohlensäure in Prozenten der Asche
	%	%	%	%	%
1. Weinstock, krank . .	11,73	1,075	0,827	0,818	6,97
„ gesund . .	9,34	0,477	0,192	1,304	13,97
2. Weiden, krank . . .	10,17	2,202	0,998	0,364	3,58
„ gesund . . .	8,89	1,303	0,446	1,271	14,30
3. Salatbohnen, krank . .	17,07	0,939	1,567	0,612	3,58
„ gesund .	13,76	0,336	0,558	1,339	9,66

Es kann daher unter Umständen die Bestimmung der Gesamtasche und der Kohlensäure in letzterer mit als Anhaltspunkt dienen, ob eine Säurebeschädigung vorliegt.

Für die Bestimmung der Asche verfährt man nach S. 194. Man äschert 10 g der feingepulverten Substanz ein und erhitzt so lange, bis die Asche weiß gebrannt ist. Alsdann wird die Asche mit kohlensaurem Ammon durchfeuchtet, zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde erwärmt, bis alles kohlensaure Ammon verjagt ist, nach dem Erkalten gewogen und in der Asche in irgend einem Kohlensäure-Bestimmungsapparat entweder indirekt aus dem Gewichtsverlust oder auch direkt durch Auffangen in Kalilauge (S. 15, 4 β) die Kohlensäure bestimmt.

Die salzsaure Flüssigkeit dient dann nach S. 200 weiter zur Bestimmung des Sandes (und nötigenfalls der Kohle).

Es trifft aber nicht immer zu, daß die solcherweise durch Säuren beschädigten Blätter bezw. Nadeln mehr Asche und weniger Kohlensäure in letzterer enthalten[1]); man kann daher im Falle des Nichtzutreffens nicht schließen, daß keine Säure- bezw. Rauchbeschädigung stattgefunden hat. Wenn nämlich die Beschädigung schon tief eingegriffen hat und das Wachstum des Baumes bezw. der Pflanze längere Zeit stark gestört worden ist, so wird die Pflanze nicht mehr imstande sein, das Mißverhältnis zwischen Basen und Säuren in den Blättern bezw. Nadeln auszugleichen.

Man kann auch einwenden, daß die erhöhte Menge Asche und Schwefelsäure durch eine Mehraufnahme von Alkali- und Erdalkalisulfaten bedingt worden ist.

Es wird aber bei wirklichen Säurebeschädigungen sich immer herausstellen, daß der Mehrgehalt an Schwefelsäure gegenüber „gesunden“ Pflanzen auch in Prozenten der Asche bestehen bleibt.

d) Botanisch-mikroskopische Untersuchung. Dieselbe kann die chemische Untersuchung unterstützen und hat den Vorzug, daß sie sich verhältnismäßig schnell ausführen läßt. Nach Haselhoff und Lindau (l. c. S. 391) soll man einen Querschnitt durch die Flecken der in Alkohol aufbewahrten (oder halbtrocknen) Blätter bezw. Nadelspitzen machen und daran leicht beobachten können, wie sich die Inhaltsstoffe der Zellen verändert haben. Man muß dabei in erster Linie auf die Chlorophyllkörner und ihre Auflösungserzeugnisse, sowie auf die braunen Massen des Gerbstoffes in den Zellen achten (vergl. S. 898). Der Nachweis der letzteren ist durch Eisensalze, Kaliumbichromat oder Chloralhydrat leicht zu führen. Nur selten — etwa bei Niederschlägen in den Epidermiszellen — wird es notwendig sein, auch Flächenschnitte mit heranzuziehen. Auf alle Fälle müssen Schnitte von Blättern bezw. Nadeln von wirklich gesunden Bäumen bezw. Pflanzen in gleichem Entwickelungszustande zum Vergleich herangezogen werden und werden gleichzeitig angefertigte Zeichnungen die Verhältnisse am deutlichsten zur Anschauung bringen.

A. Wieler (l. c. S. 81) gibt an, daß sich alle Membranen des Mesophylls mit Methylenblaulösung bei gesunden wie bei den durch schweflige Säure geschädigten Laubholzblättern blau färben, bei letzteren aber viel langsamer, und dann einen grünlichen Ton annehmen. Wenn die gefärbten Präparate mit Glyzerin gewaschen werden, so werden die Membranen der lebenden Mesophyllzellen wieder farblos, während in den getöteten Zellen der grüne Farbenton der Membranen, ebenso wie in den verholzten Membranen der Gefäßbündel, erhalten bleibt.

Die schädliche Wirkung der schwefligen Säure beginnt bei einer dauernden Einwirkung mit $^1/_{1000000}$ schwefliger Säure in der Luft; bei einer Verdünnung von

[1]) Vergl. E. Fricke, Landw. Versuchs-Stationen 1887, 34, 277.

1 : 1500000 bis 1 : 1750000 soll sie nach A. Wieler aufhören. Über den Nachweis derselben in der Luft vergl. weiter unten.

2. Bei Beschädigung durch Salzsäure bezw. Chlor. Salzsäure und Chlor treten vorwiegend bei der Herstellung von Natriumsulfat für die Sodabereitung und bei der Chlorkalkfabrikation auf; aber auch aus Glas- und Düngefabriken, bei der Verhüttung von Nickel- und Kobalterzen usw. entweichen Salzsäuredämpfe.

Bei Beschädigung der Vegetation durch Salzsäure bestimmt man das Chlor, indem man 10 g lufttrockne, feingepulverte Substanz wie vorstehend nach S. 901 1 a mit 50 ccm einer 5 %-igen Lösung von Natriumkarbonat versetzt, wie dort einäschert, aber die Asche mit salpetersäurehaltigem Wasser aufnimmt und im Filtrat das Chlor wie üblich mit Silbernitrat fällt.

Da die hier in Betracht kommenden Chlorverbindungen — auch die Metall-Chloride mit Ausnahme etwa von Chlorblei — in Wasser löslich sind, so kann man bei Salzsäurebeschädigungen ganz von der Bestimmung des Chlors in der wässerigen Lösung absehen.

Wie eine Beschädigung durch Salzsäure, so ist auch diejenige durch freies Chlor, welches bei der Chlorkalkfabrikation entweichen kann, nachzuweisen. Im freien Zustande wirkt das Chlor durch Zerstörung des Chlorophylls stärker schädlich als Salzsäure, es geht aber durch den Wasserdampf der Luft bald in letztere über und wirkt dann wie diese.

Bei Salzsäurebeschädigungen in der Nähe von Salinen oder von der See kann geltend gemacht werden, daß der erhöhte Gehalt an Chlor in den Gewächsen auch durch Verwehen von kochsalzhaltigem Wasser bedingt sein kann. Dieses muß sich alsdann durch einen gleichzeitig erhöhten, dem Chlor entsprechenden Gehalt der Blätter bezw. Nadeln an Natron geltend machen. Man bestimmt für den Zweck in der Asche — selbstverständlich in der ohne Zusatz von Soda dargestellten Asche — den Gehalt an Natron nach S. 29.

In morphologischer Hinsicht unterscheidet sich eine Beschädigung von salzsäure- und chlorhaltigen Rauchgasen nach Haselhoff und Lindau dadurch von der durch schweflige Säure, daß die Chlorophyllkörner schneller entfärbt werden und häufiger Gerbstoff auftritt, als bei Einwirkung der schwefligen Säure. Diese ruft weiter (vergl. S. 897) Flecken hervor, die meistens in den Interkostalfeldern entstanden sind und sich zentrifugal ausbreiten; die Gegend der Blattrippen widersteht am längsten. Bei der Salzsäurewirkung dagegen beginnt das Absterben vom Rande her, so daß Blatträndernungen entstehen.

Die Schädlichkeitsmengen betragen $^1/_{10000}$ Salzsäure und $^1/_{50000}$ Chlor in der Luft. Trockenheit verringert, wie bei allen Rauchgaswirkungen, die Schädlichkeitsgrenze.

3. Untersuchung auf Arsen. Wenn in den Rauchgasen auch flüchtige Arsen-Verbindungen vorkommen oder wenn letztere mit dem Flugstaub auf die Gewächse aufgetragen sein sollten, so ist auch eine Bestimmung des Arsens von Belang. Man zieht alsdann 50 oder 100 g der feingepulverten lufttrocknen Substanz mit chemisch reiner — gleichzeitig wie alle anderen verwendeten Reagenzien — auf Arsen zu prüfender Salzsäure von 1,10—1,12 spezifischem Gewicht unter Verdünnen mit Wasser (1 : 3) aus, setzt chlorsaures Kalium zu und verfährt mit dem salzsauren Auszuge nach S. 178.

4. Beschädigung durch Stickstoffsäuren. Die Stickstoffsäuren[1]) (Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetrige Säure), welche mitunter bei der Fabrikation von

[1]) Landw. Jahrbücher 1894, **23**, 1031.

Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, bei der Auflösung bezw. Beizung von Metallen, beim Vergolden von Kupfer, Messing usw. in die Luft entweichen, wirken in ähnlicher Weise auf die Vegetation wie die schweflige Säure und die Salzsäure. Diese Wirkung gibt sich äußerlich auch hier in dem Auftreten brauner bezw. gelber Flecken und Ränder bezw. gelber Nadelspitzen zu erkennen. In den Zellen verschwinden nach Haselhoff und Lindau Chlorophyll- und Stärkekörner spurlos; der übrige Inhalt färbt sich durch sich ausscheidende Gerbsäure braun bis fast schwarz, auch die Membranen färben sich häufig durch Huminsäure gelb bis dunkelbraun. Unter Umständen wird das äußere Krankheitsbild durch einen höheren Gehalt an Stickstoff und Asche in den beschädigten Blattorganen im Vergleich mit gesunden eine Bestätigung finden können.

Luft mit 1 Teil N_2O_4 auf 20000 Teile Luft oder 0,05 g N_2O_4 in 1 cbm Luft wirkt bestimmt schädigend auf Bäume. Die gewöhnliche reine Luft enthält etwa 0,00003 g Salpetersäure in 1 cbm.

5. Beschädigung durch Ammoniak. Ammoniak entwickelt sich fortgesetzt bei allen Fäulnisvorgängen an der Erdoberfläche, in Aborten, Viehställen, aus Tuchfabriken, die Urin verwenden. Diese Mengen wirken indes kaum jemals schädlich.

In größeren Mengen jedoch kann Ammoniak mitunter infolge von Betriebsstörungen bei der Ammoniakdestillation aus Gaswasser oder in Ammoniak-Soda-Fabriken usw. auftreten; man hat alsdann vereinzelt eine Beschädigung der in der Nähe stehenden, von den Dämpfen bestrichenen Bäume usw. beobachtet.

Derartige Beschädigungen durch die chemische Untersuchung nachzuweisen, ist bis jetzt nicht unternommen bezw. gelungen, denn die Einwirkungen finden meistens nur vorübergehend statt, so daß etwa ein erhöhter Gehalt an Stickstoff in den Blättern bezw. Nadeln nicht wohl anzunehmen ist.

Nach einigen hiesigen Versuchen[1]) wirkt Ammoniak in der Luft in der Weise auf die Blätter der Bäume, daß die Randungen zunächst anfangen sich zu bräunen und diese Bräunung nach und nach das ganze Blatt überzieht; bei starker Einwirkung erscheint letzteres ganz geschwärzt. Junge Blätter leiden viel eher als ältere. Auch hier erwies sich, wie gegen saure Rauchgase, die Eiche als am widerstandsfähigsten.

Im Innern des Blattes zeigen die Zellen nach Haselhoff und Lindau durchweg dieselbe Plasmolyse wie bei den Säurewirkungen; es scheiden sich Öltropfen und Gerbstoffe aus; da letzterer unregelmäßig in den Zellen abgelagert ist, so erscheinen die Blätter im durchscheinenden Licht wie schwarz punktiert. Das Ammoniak wirkt erst schädlich bei einem Gehalte von 50—100 mg in 1 cbm Luft, während für gewöhnlich in der Luft bis höchstens 0,056 mg Ammoniak in 1 cbm vorkommen.

6. Beschädigung durch Flußsäure. In der Nähe von Superphosphat-, Glas-, Tonwaren-, chemischen Fabriken, Ziegeleien[2]) usw., die fluorhaltige Rohstoffe verarbeiten, bezw. Fluorwasserstoffsäure darstellen, pflegt der letzteren ebenso wie den bereits genannten Mineralsäuren eine pflanzenschädliche Wirkung zugeschrieben zu werden. In den Fabriken, durch deren Betrieb gasförmige Fluorwasserstoffsäure entwickelt wird, gibt sich letztere außer durch den scharfen Geruch auch dadurch zu erkennen, daß die Fensterscheiben in den Fabriken und in der Nachbarschaft blind (geätzt) sind, bezw. neue Fensterscheiben in kürzester Zeit blind werden.

Eine Prüfung der Schädlichkeit der Flußsäure für das Pflanzenwachstum an der hiesigen Versuchs-Station[3]) ergab die außerordentliche Giftigkeit derselben für das Wachstum der Pflanzen. Die äußeren Krankheitserscheinungen sind dieselben wie bei den Beschädigungen durch schweflige Säure und Salzsäure.

---

[1]) Vergl. M. Bömer, E. Haselhoff und J. König, Landw. Jahrbücher 1892, 21, 421.

[2]) Vergl. u. a. Ramann und Wislicenus, Sind Ringofengase den Pflanzen schädlich? Verlag der Tonindustriezeitg., Berlin NW. 5.

[3]) Denkschr. d. landw. Versuchs-Station Münster i. W., 1896, 204.

Dasselbe fand W. Schmitz-Dumont[1]), der in seinen Versuchen unter einer geschlossenen Glasglocke $^1/_{10000}$ Volumen HFl in der Luft anwendete. Fichten zeigten schon nach 2-maliger einstündigen Einwirkung alle äußeren Erscheinungen einer Rauchgaseinwirkung wie durch schweflige Säure. Eichen und Ahorn erwiesen sich auch hier als viel widerstandsfähiger. In derselben Weise wirkte eine Verdünnung von $^1/_{800000}$ Fluorwasserstoff (HFl) in der Luft bei öfterer und längerer, nämlich 6—10-maliger Einwirkung während eines Monats.

Die quantitative Bestimmung des Fluors in den durch dasselbe beschädigten Pflanzen gehört zu den schwierigsten analytischen Arbeiten. W. Schmitz-Dumont[2]) setzt für den Zweck zu 20 g Pflanzentrockensubstanz 5 g Natriumkarbonat, durchfeuchtet mit Wasser, trocknet, verascht, zersetzt in der Asche das überschüssige Natriumkarbonat mit Salzsäure, verdampft wieder vollständig zur Trockne und behandelt den bei 150° getrockneten — völlig wasserfreien — Rückstand nach S. 163 weiter.

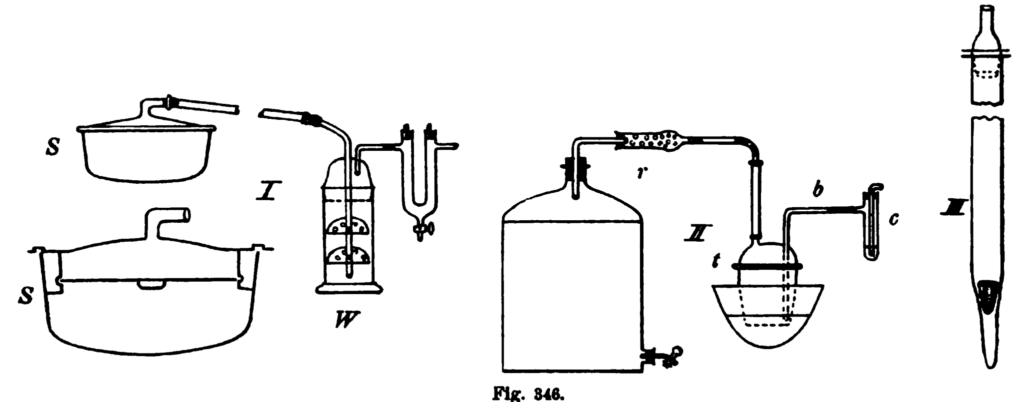


Fig. 346.
Vorrichtungen zur Bestimmung des Fluors.

E. Ramann und Graf zu Leiningen[3]) halten dieses Verfahren indes bei kleinen Mengen nicht für geeignet und empfehlen folgendes Verfahren:

Vorbereitungen zur Untersuchung:

a) Boden und Tone, welche nicht viel organische Substanz enthalten, werden bei 150° getrocknet und sind nach dem Pulvern zur Untersuchung fertig. Bei Gegenwart von viel organischer Substanz erhitzt man die Proben vorher in einer Verbrennungsröhre unter Durchleiten von Luft und Vorlage von Kalkspatstücken.

b) Pflanzenproben läßt man lufttrocken werden, durchfeuchtet mit 10%-iger Natriumkarbonatlösung und trocknet bei 125°—150° in einer Platinschale. Man verascht alsdann bei möglichst niedriger Temperatur, nämlich bei beginnender Rotglut; nach dem Verkohlen durchfeuchtet man die Masse mit Wasser und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, verdampft zur Trockne und erhitzt wieder ganz schwach. Ganz kohlenfrei braucht die Asche nicht zu sein. Man zieht die erhaltene Asche mit

[1]) Tharandter forstl. Jahrbücher 1896, 46 und 50.

[2]) Ebenda 1896, 46, 50.

[3]) Graf zu Leiningen, Die quantitative Bestimmung des Fluors. Inaug.-Dissertation, München 1904.

heißem Wasser gründlich aus und versetzt das Filtrat in der Hitze mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion und darauf mit Natriumkarbonat, bis die Flüssigkeit wieder alkalisch ist. Nunmehr gibt man zu der heißen Flüssigkeit siedendheiße Chlorcalcium-Lösung, vermeidet aber jeden Überschuß. Der erhaltene Niederschlag wird auf ein gehärtetes Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und in eine Platinschale gegeben; in dieselbe Schale bringt man sodann die mit Wasser ausgezogene Asche und trocknet die Schale.

Austreiben des Fluors. (Fig. 346 I.) Die auf vorstehende Weise erhaltene Asche und der mit Chlorcalcium erhaltene Niederschlag werden mit 3—5 g feinst gepulvertem Bergkristall innig vermischt und in der Platinschale S mit der 10-fachen Menge vom sauren Kaliumsulfat versetzt.

Boden und Ton werden ohne weiteren Zusatz mit dem doppelten Gewicht sauren Kaliumsulfates versetzt. Man setzt nun den Deckel von Platinblech auf die Schale und verbindet denselben mit der Waschflasche W. Dieselbe wird gefüllt mit Kalilauge (1 Teil Kalihydrat : 3 Teilen Wasser). An die Waschflasche schließen sich zwei U-Röhren, die mit Glasperlen und Kalilauge gefüllt sind; das Ganze wird an eine Saugpumpe angeschlossen. Die Kalilauge in der Waschflasche ist mit Lackmus blau gefärbt; sollte der Inhalt sauer werden, so ist die Waschflasche sofort gegen eine frisch gefüllte auszuwechseln. Zu Beginn erhitzt man die Schale ganz allmählich, zum Schluß mit voller Flamme. Man läßt, wenn keine Dämpfe mehr übergehen, erkalten, pulvert den Inhalt der Platinschale in einem Mörser, mischt mit einem Viertel des Volumens der ganzen Masse mit saurem Kaliumsulfat und wiederholt das Erhitzen noch einmal. Nun bringt man die Flüssigkeit aus der Waschflasche und den beiden U-Röhren in eine geräumige Platinschale, versetzt mit wenig Wasserstoffsuperoxyd und erhitzt längere Zeit auf dem Dampfbade. Nach dem Zusatz von Lackmustinktur neutralisiert man mit Salpetersäure, so daß die Flüssigkeit noch eben alkalisch bleibt. — Diese Operation erfordert die größte Aufmerksamkeit.

Den Abdampfrückstand in der Schale zieht man mit Wasser aus, filtriert und dampft das Filtrat mit einer Lösung von Zinkoxyd, das chlorfrei sein muß, und Ammonkarbonat zur Trockne, filtriert und wiederholt das Verfahren noch einmal. Das nun erhaltene Filtrat wird mit Natriumkarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und mit siedender Chlorcalciumlösung gefällt, und zwar nur mit so viel, daß noch ein Überschuß von Natriumkarbonat vorhanden bleibt. Man erwärmt noch einige Zeit, filtriert durch ein gehärtetes Filter, wäscht gut aus und spült den Niederschlag in eine Platinschale. Nach dem Trocknen glüht man den Niederschlag ganz schwach, verdampft mit wenig überschüssiger Essigsäure zur Trockne, nimmt mit heißem Wasser auf, filtriert und wäscht gründlich mit heißem Wasser nach.

Bestimmung des Fluors. Den so erhaltenen Niederschlag von Fluorcalcium spült man in den Platintiegel t (Fig. 346 II), trocknet und setzt die Platinkuppel auf. In den Tubus derselben bringt man das gewogene Ätzröhrchen (Fig. 346 III); dasselbe ist gefüllt mit Perlen von Borosilikat-Glas, die unten auf einem Platindrahtnetz ruhen; oben ist das Röhrchen mit einem eingeschliffenen Glasrohre versehen; hierdurch wird es mit einem Aspirator verbunden, nachdem man zwischen Aspirator und Röhrchen noch ein Rohr r, gefüllt mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure, eingeschaltet hat. Man saugt nun durch das Knierohr b (Fig. 346 II) konzentrierte, besonders gereinigte Schwefelsäure in den Platintiegel und verbindet alsdann das Knierohr mit der Waschflasche c, gefüllt mit konzentrierter Schwefelsäure. Der Platintiegel wird in ein Bad von Paraffin gestellt und das Paraffin auf 190—200° erhitzt. Man saugt während des Erhitzens einen langsamen Luft-

strom durch den Apparat und schüttelt den Tiegel öfter um, damit sich die Substanz gut mit der Schwefelsäure vermischt. Die Zersetzung ist beendet, sobald an der Einmündungsstelle des Glasrohres in den Aspirator kein saurer Geruch mehr auftritt. Länger als 24 Stunden wird eine Untersuchung nur selten dauern. Das Ätzröhrchen wird sodann auf eine Saugflasche gesetzt, das eingeschliffene Glasrohr abgenommen und werden 200 ccm zum Sieden erhitzte 25%-ige Kalilauge durch das Röhrchen gesaugt; hierauf wäscht man mit viel Wasser, etwas Alkohol und Äther nach, trocknet $1^1/_2$ Stunden bei 150° und wägt nach dem Erkalten.

1 g Gewichtsverlust entspricht 1,3132 g Fluor. Bei richtigem Gang der Untersuchung dürfen die obersten Glasperlen nicht angeätzt sein, da sonst ein Verlust an Fluor zu befürchten wäre.

7. Beschädigung durch Asphaltdämpfe. Eine Beschädigung der Vegetation durch Asphaltdämpfe ist früher von H. Alten und W. Jännicke[1]) und später von P. Sorauer[2]) beobachtet worden. Dieselbe ist nach letzterem gekennzeichnet durch eine schwarze Verfärbung des Laubes, wie sie bisher bei keiner anderen Rauchbeschädigung beobachtet worden ist. Mitten in den Interkostalfeldern — seltener vom Rande her — treten braune bis schwarze Flecken auf; die Substanz der Flecken stirbt ab und durchweg verdorrt das ganze Blatt. Äußerst kennzeichnend ist, daß zuerst die obere Epidermis leidet. Bei plötzlicher starker Einwirkung fallen die Zellen ohne Inhaltsfärbung völlig zusammen und kleben als Schicht den Palissadenzellen auf; die Oberhaut wird durch die Asphaltdämpfe angeätzt. Bei langsam wirkendem Dampf wird aber auch hier Gerbstoff in den Zellen niedergeschlagen. Nach Haselhoff und Lindau (l. c. S. 317) hat man daher bei Pflanzenbeschädigungen durch Asphaltdämpfe in erster Linie sein Augenmerk auf die gerbstoffreichen Blätter (wie Rosen, Kastanien) zu richten. „Gerbstoffniederschläge in den Epidermiszellen oder völliger Verfall derselben, Abschilfern der zum Schutze des bloßliegenden Mesophylls gebildeten Wundkorklagen: das sind die leicht erkennbaren und mit keiner anderen Rauschbeschädigung zu verwechselnden botanischen Symptome der Asphaltvergiftung.“ Durch die chemische Untersuchung läßt sich diese Beschädigung nicht nachweisen.

Alten und Jännicke[3]) suchen die Niederschlagung der Gerbsäure in den Rosenblättern durch die Anwesenheit löslicher Eisensalze in den Asphaltdämpfen zu erklären. Da aber solche Eisensalze in Asphaltdämpfen nicht vorhanden sind, so muß die Erscheinung wohl auf einer Ätzwirkung durch die Asphaltdämpfe selbst beruhen. Es kann aber sein, daß die einzelnen Asphalte sich in etwas verschieden verhalten, da die zuerst sich entwickelnden Destillationserzeugnisse am schädlichsten wirken.

8. Beschädigungen durch sonstige Dämpfe und Gase. Wie Asphalt- wirken auch Teerdämpfe schädlich auf die Pflanzen. Auch hier ist der Nachweis nur durch die botanisch-mikroskopische Untersuchung zu führen. Nach Haselhoff und Lindau (l. c. S. 300) sind „die durch Teerdämpfe beschädigten Blätter vielfach bräunlich glänzend (wie lackiert), später oft stumpf werdend; sie bekommen dann braune Flecken, in denen das Gewebe abstirbt. Durch die stattfindende starke Plasmolyse wird der Turgor der Blätter vernichtet; Blätter und Stengel sinken schlaff herab. In den Zellen findet häufig eine Auflösung der Chlorophyllkörner und Entmischung des Plasmas unter Auftreten von gelblichen oder bräunlichen

---

[1]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten 1891, 156, und 1892, 33.

[2]) Ebenda 1897, 10 und 84.

[3]) Botanische Zeitung 1891, **49**, 195 und 649.

Öltropfen statt. Der kontrahierte Zellsaft wird infolge der Ausscheidung von Gerbstoff braun bis schwarzbraun gefärbt". In gleicher Weise wirken nach P. Sorauer[1]) die Dämpfe von Holzimprägnieranstalten und nach R. Junger[2]) solche von Zaunpfählen, die mit Karbolineum bestrichen sind.

Nicht selten kommt auch eine Beschädigung von Bäumen und Sträuchern durch Leuchtgas vor, aber nicht von den Blättern, sondern von den Wurzeln aus, wenn die Leitungsrohre, wie häufig, undicht werden. Eine Beschädigung der oberirdischen Teile kann wohl nur bei Zimmerpflanzen auftreten, und dann auch wohl seltener durch das Leuchtgas selbst als durch die Verbrennungserzeugnisse (vorwiegend schweflige Säure und Schwefelsäure). Die durch Leuchtgas beschädigten Wurzeln sind nach Haselhoff und Lindau (l. c. S. 32) im Innern häufig bläulich gefärbt. Da die Stärke der Färbung von der Mitte nach der Peripherie hin abnimmt, so schließt L. Kny[3]) daraus, daß das Gas in gelöstem Zustande mit dem Bodenwasser von den Wurzelspitzen aufgenommen wird. C. Wehner[4]) fand aber auch bei durch Leuchtgas abgestorbenen Ulmen ungefärbte Wurzeln, so daß die Frage nach der Aufnahme des Gases noch einer weiteren Aufklärung bedarf.

Der bei der Leuchtgasfabrikation, bei Teerschwefelereien, Kokereien, bei der Verarbeitung von Sodarückständen auftretende Schwefelwasserstoff wirkt nach den Versuchen von Turner und Christen[5]) in einer Menge von 0,43 Volumprozent in der Luft noch nicht schädlich; ein Gehalt von 5,33 Volumprozent hatte nach 12 Stunden keine Schädigung, nach 24 Stunden dagegen eine vollständige Erschlaffung der Blätter und Stengel hervorgerufen, ohne daß sich die Pflanzen in reiner Luft wieder erholen konnten. Auch H. Steffeck[6]) beobachtete durch Abgase von Kokslagern mit deutlich durch den Geruch erkennbaren und durch Schwärzung von Bleipapier nachweisbaren Mengen Schwefelwasserstoff ein Welkwerden der Blätter oder eine Beeinträchtigung des Wachstums von Gartengewächsen aller Art. Die geschädigten Blätter erscheinen anfänglich braun und später mehr oder weniger vollständig geschwärzt. Über die Schädlichkeit noch sonstiger seltenen Rauchgase und Dämpfe, sowie über in dieses Gebiet einschlägige Fragen vergl. die eingehenden Schriften von E. Haselhoff und G. Lindau: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Berlin 1903, sowie A. Wieler, Untersuchungen über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Pflanzen, Berlin 1905.

IV. Untersuchung des Bodens.

Wie oben bemerkt, empfiehlt es sich, den Boden, der an denselben Stellen wie die Pflanzen entnommen wurde, ebenfalls auf die Bestandteile, welche in den Blättern und Nadeln bestimmt wurden, also z. B. Schwefelsäure oder Chlor usw., zu untersuchen, um zu ermitteln, ob der mit kranken Pflanzen bestandene Boden entsprechend mehr als der mit gesunden Pflanzen bestandene Boden an den fraglichen Bestandteilen enthält.

Die Bestimmung der Schwefelsäure bezw. des Chlors im Boden geschieht unter Anwendung von 50—100 g nach S. 29 bezw. nach S. 39, die der Metalle nach S. 42 bezw. 203; arsenige Säure wird in 500—1000 g Boden nach S. 169 bestimmt.

---

[1]) Arbeiten d. Deutschen Landw.-Gesellschaft 1900, **50**, 110, 189.
[2]) Ebenda 1901, **60**, 128.
[3]) Botan. Ztg. 1871, **29**, 852, 867.
[4]) Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten 1900, **11**, 267.
[5]) E. Wolff, Die chem. Forschungen a. d. Gebiete d. Agrikulturchemie 1847, 475.
[6]) Arbeiten d. Deutschen Landw.-Gesellschaft 1896, **24**, 27.

Machen sich in dem mit kranken Bäumen bezw. Pflanzen bestandenen Boden gegenüber dem mit gesunden Bäumen und Pflanzen bestandenen Boden dieselben Unterschiede geltend wie bei den Gewächsen, und zwar im Obergrunde mehr als im Untergrunde, so kann dieser Befund, wenn sich für den erhöhten Gehalt keine andere Ursache als die Rauchquelle finden läßt, mit zur Bekräftigung der für die Gewächse gefundenen Ergebnisse dienen.

Rührt der erhöhte Gehalt des Bodens an löslichen Sulfaten und Chloriden aus anderen Quellen her, so ist Vorsicht in der Schlußfolgerung zu empfehlen und nur auf eine Rauchbeschädigung zu erkennen, wenn die äußeren Erscheinungen der Vegetation hierüber keinen Zweifel lassen.

In den meisten Fällen wird man freilich einen solchen Mehrgehalt, wenigstens an den Säure-Bestandteilen des Rauches, im Boden nicht finden, aber darum soll nach A. Wieler (l. c. S. 290) bei Beurteilung von Rauchschäden dem Boden doch eine größere Aufmerksamkeit als bis jetzt geschenkt werden. Die Rauchblößen in der Nähe der Rauchquellen lassen sich dadurch erklären, daß die Rauchgase überhaupt kein Pflanzenwachstum aufkommen lassen. Die Rauchblößen um höhere abgestorbene Bäume herum können ebenfalls auf dieselbe Ursache oder auch wie die Ansammlung großer Massen unzersetzter Nadeln unter chronisch beschädigten Fichten darauf zurückgeführt werden, daß infolge Einwirkung der sauren Rauchgase das Leben der Mikroben, die eine Zersetzung der organischen Stoffe bewirken, verhindert wird. Es bildet sich saurer Humus, der bekanntlich die Beschaffenheit des Bodens verschlechtert und weiter das Pflanzenwachstum schädigt. In der Tat konnte A. Wieler im Boden beschädigter Waldflächen eine größere Menge freier Humussäuren — über deren Bestimmung vergl. S. 90 — gegenüber gesunden Böden nachweisen. Man wird in solchen Fällen durch Düngung mit Kalk oder Mergel den Boden wieder aufbessern können.

B. Untersuchung der Rauchgase und Brennstoffe.

Nicht selten ist es von Belang, in den Rauchgasen den Gehalt an Säure, besonders an schwefliger Säure festzustellen.

Die Rauchbeschädigungen können ferner nicht allein durch Röstgase aus Röstereien für Schwefelmetalle oder aus chemischen Fabriken, sondern auch und nicht selten durch alleinigen Steinkohlen- oder Braunkohlenrauch verursacht werden, nämlich dann, wenn dieser sich beständig in konzentriertem, d. h. in wenig mit Luft verdünntem Zustande auf die Pflanzen bezw. Bäume niederschlägt und der Brennstoff viel flüchtigen Schwefel enthält. So können durch Kalkbrennereien, Ziegeleien, Töpfereien, Kokereien, Eisenhütten oder überhaupt größere Fabrikanlagen mit niedrigen Schornsteinen, durch Eisenbahn-Lokomotiven beim häufigen Durchfahren eng geschlossener Täler usw. recht häufig Rauchbeschädigungen hervorgerufen werden und in allen solchen Fällen muß auch das Brenngut auf Schwefel, besonders auf flüchtigen Schwefel untersucht werden.

1. Untersuchung der Rauchgase. Die hier in Betracht kommenden Untersuchungsverfahren richten sich stets nach dem Rohstoff, welcher in der betreffenden Fabrik zur Verarbeitung gelangt. Es muß deshalb dem untersuchenden Chemiker überlassen bleiben, hier das geeignete Verfahren zu wählen.

In allen Fällen wird man sich eines Aspirators bedienen, mit Hilfe dessen eine bestimmte Menge Schornsteinluft durch eine in einer U-Röhre befindliche Flüssigkeit (je nach dem zu bestimmenden Bestandteil Bromwasser, Silberlösung Normal-Kalilauge, Normal-Schwefelsäure, Jodjodkaliumlösung usw.) durchgesaugt wird.

Die bei Rauchbeschädigungen am meisten in Betracht kommende schweflige Säure wird, wenn nur zu vernachlässigende Mengen Stickstoffsäuren vorhanden sind, am zweckmäßigsten nach Reich bestimmt.

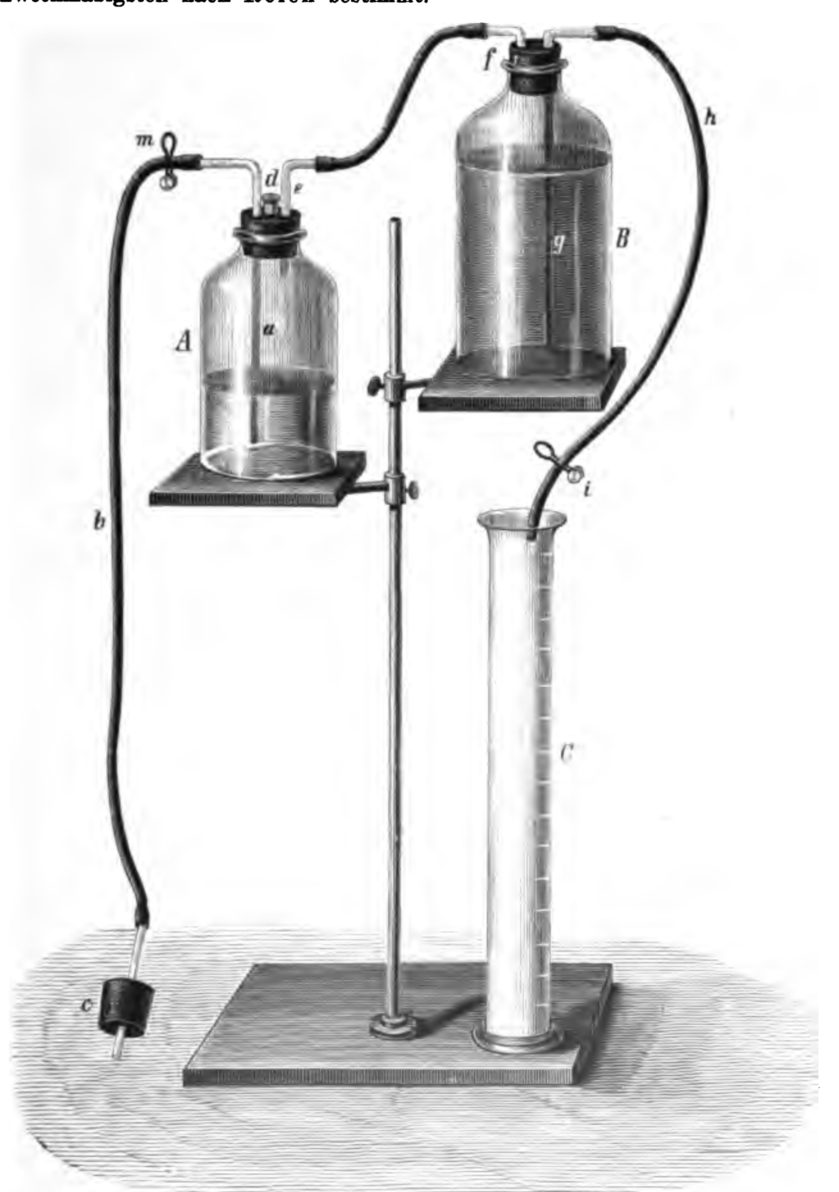


Fig. 347. Reichscher Apparat zur Untersuchung von Röstgasen.

Man saugt den Schornsteinrauch mittels eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bestimmten Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung und etwas Stärkelösung versetzt ist. Die Entfärbung der Jodlösung zeigt das Ende der Reaktion

an. Aus der in einem Meßzylinder aufgefangenen, dem durchgeführten Gase gleichen Wassermenge und aus der Menge des verbrauchten Jods berechnet man den Gehalt der Schornsteinluft bezw. der Röstgase an Volumprozenten schwefliger Säure.

Die Einrichtung vorstehenden Apparates (Fig. 347) ist eine sehr einfache. In die etwa $^1/_4$ ihres Inhaltes mit Wasser gefüllte Flasche A werden durch die mittlere Öffnung des 3-fach durchbohrten Korkes einige Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung und so viel Stärkekleister eingeführt, daß die Flüssigkeit tiefblau erscheint. Als Aspirator dient die Flasche B mit dem Heberrohr h, dessen unterer Kautschukansatz durch einen Quetschhahn zu verschließen ist. Nachdem man sich von dem dichten Verschluß des Apparates überzeugt hat, wird der Stopfen in eine zu bohrende Öffnung des Schornsteins bezw. des Rauchabzugkanals eingesetzt und nun durch vorsichtiges Öffnen der Quetschhähne m und i ein langsamer Luftstrom so lange durchgeleitet, bis die Flüssigkeit in der Flasche A eben gerade entfärbt wird. Alsdann schließt man die beiden Hähne, läßt durch die mittlere Durchbohrung des Stopfens 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung einfließen und saugt abermals so lange Schornsteinluft durch, bis wieder Entfärbung der Jodlösung eingetreten ist. Das Volumen der durchgesaugten Luft ist gleich dem des ausgeflossenen Wassers, welches in dem untergestellten Meßzylinder gemessen wird.

Die Einwirkung der schwefligen Säure auf das Jod geht nach folgender Gleichung vor sich: $2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$; also sind 10 ccm der $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung (0,127 g J oder richtiger 0,12697 g J enthaltend) gleich 0,032 g (bezw. richtiger 0,03203 g) SO_2.

Da 1000 ccm SO_2 bei 760 mm Atmosphärendruck und 0° Temperatur gleich ist $^1/_2\,SO_2 \times$ Krith, also $32 \times 0{,}089578 = 2{,}8665$ g, so sind die gefundenen 0,032 g $SO_2 = 11{,}16$ ccm SO_2.

Durch Division dieser Zahl durch die Kubikzentimeter durchgesaugter Luft + der gefundenen Kubikzentimeter SO_2 erhält man den Prozentgehalt an schwefliger Säure in der Schornsteinluft.

Angenommen, es sollen 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung durch ein Volumen Schornsteinluft gleich dem von 134 ccm Wasser entfärbt worden sein, so beträgt mit Einschluß der schwefligen Säure das Volumen Schornsteinluft im ganzen $134 + 11{,}16 = 145{,}16$ ccm und der Gehalt derselben an schwefliger Säure $= \frac{11{,}16 \times 100}{145{,}16} = 7{,}69$ Volumprozent.

Bei etwaiger Bestimmung der Salzsäure in Rauchgasen läßt man ein bestimmtes, hinreichendes Volumen der letzteren durch überschüssige Silbernitratlösung gehen, wobei man den erhaltenen Niederschlag, um das von den Rauchgasen reduzierte Silber zu entfernen, abfiltriert, ihn dann in Ammoniak löst, das Chlorsilber aus dem Filtrat mit Salpetersäure wieder ausfällt und als solches wägt.

Oder man saugt die Schornsteinluft durch überschüssige reine, d. h. chlorfreie Kalilauge, kocht diese zur Oxydation der organischen Rauchbestandteile mit Kaliumpermanganat, bis die Lösung farblos ist, filtriert, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Chlor wie üblich als Chlorsilber.

Da 1 Teil $AgCl = 0{,}254$ Teilen HCl und 1 l $HCl = 18{,}25 \times 0{,}089578 = 1{,}63479$ g wiegt, so ist 1 Teil $AgCl = 155{,}37$ ccm HCl. Die Umrechnung auf Prozent-Gehalt der Rauchluft erfolgt wie bei schwefliger Säure.

Man kann auch die Gesamtsäuren (Schwefel-, schweflige Säure und Salzsäure usw.) in den Rauchgasen dadurch bestimmen, daß man die Rauchgase durch Alkalilauge saugt und die Säuren in üblicher Weise bestimmt; man pflegt dann die Gesamtsäuren auf SO_3 umzurechnen und ein Rauchgas nach einer preußischen berg-

polizeilichen Verordnung als unschädlich anzusehen, wenn der Gehalt an Säure 5 g SO_3 in 1 cbm nicht übersteigt. Diese Verordnung kann aber für alle Säuren oder alle örtlichen Verhältnisse keine Gültigkeit haben.

Um die Säuren in der die Fabrik umgebenden Luft nachzuweisen, tränkt H. Ost[1]) reinen (d. h. von Schwefelsäure, Fluor usw. freien), lockeren Baumwollestoff in 4- oder 3-eckigen Stücken von etwa je 250 qcm einerseits mit Barytwasser, andererseits mit Kalkwasser, läßt trocknen und hängt die hergestellten Zeugstücke, in denen die Basen nach dem Trocknen als Karbonate vorhanden sind, in Bäumen auf. Nach einiger Zeit werden die Baryumkarbonat-haltigen Stücke auf Schwefelsäure, die Calciumkarbonat-haltigen Streifen auf Fluor geprüft. Verschiedene Versuche beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens; indes muß berücksichtigt werden, daß Spuren von z. B. Schwefelsäure überall in der Luft vorhanden sind. A. Wieler (l. c. S. 356) leitet zu dem Zweck größere Mengen Luft mittels eines Aspirators durch eine titrierte Lösung von Kaliumbikarbonat.

Von anderer Seite ist vorgeschlagen, das Regenwasser in der Umgebung der Rauchquelle in verschiedener Entfernung von derselben aufzufangen und dieses auf den oder die nachzuweisenden Bestandteile zu untersuchen.

P. Sorauer[2]) schlägt vor, als schnellwachsende Fangpflanze die Buschbohne (Phaseolus vulgaris), Haselhoff und Lindau Polygonum oder Rheum, A. Wieler eine Weinrebenart[3]) im Umkreise der fraglichen Rauchquelle anzubauen und an diesen durch die mikroskopische und chemische Untersuchung die etwaige Schädigung nachzuweisen.

Alle diese Untersuchungen können in fraglichen Fällen die Beweisführung verschärfen; der entscheidende Beweis kann aber nur durch die Untersuchung der beschädigten Pflanzen und Bäume selbst erbracht werden.

2. Bestimmung des Schwefels in den Brennstoffen. Die Feststellung des Gesamtschwefels ist für die Beurteilung einer Kohle auf ihre Schädlichkeit nicht maßgebend, da der in Form von Sulfaten oder Sulfiden in der Asche zurückbleibende Schwefel mit bestimmt wird.

Die schweflige Säure, wird vielmehr fast ausschließlich geliefert durch den vorhandenen Schwefelkies, welcher beim Erhitzen unter Luftzutritt in schweflige Säure und basisch schwefelsaures Eisenoxyd und dieses weiter in Schwefelsäure und Eisenoxyd zersetzt wird.

Aber selbst diesen in Form von SO_2 und SO_3 übergehenden Schwefel darf man nicht ohne weiteres in seinen vorhandenen Mengen als schädlichen Schwefel bezeichnen, denn hiervon wird eine gewisse Menge durch die alkalischen Erden der Asche gebunden.

Demnach werden Kohlen mit gleichem Schwefelkiesgehalt, aber verschiedenen Mengen kohlensaurem Calcium um so weniger schweflige Säure abgeben, je höher der Gehalt an letzterem ist.

Die Menge des schädlichen Schwefels, d. h. desjenigen, welcher als SO_2 gasförmig entweicht, ergibt sich einfach aus der Differenz zwischen der Menge des Gesamtschwefels und desjenigen, welcher nach dem vollständigen Veraschen der Kohle in Form von Schwefelsäure oder Sulfiden — über die Oxydation des gleichzeitig vorhandenen Schwefels in der Asche vergl. S. 911 — in der Asche zurückbleibt.

---

[1]) Chem.-Zeitung 1896, 20, 165.

[2]) Jahresbericht f. Agrikulturchemie 1900, 486.

[3]) In den Epidermiszellen, Palissaden- und Schwammparenchymzellen der Weinrebe tritt bei Einwirkung von schwefliger Säure ein roter Farbstoff auf, der bei nicht beräucherten und bei mit Salzsäure beräucherten Pflanzen ausbleibt.

In vielen Fällen wird man diese Art Staub in Form eines weißen Anfluges auf den Blättern, Zweigen, Stengeln usw. finden, und man kann die Natur desselben dadurch nachweisen, daß man den Anflug mit etwas Wasser abspült, auf Reaktion und mit chemischen Reagenzien prüft, bezw. die wässerige Abspülung quantitativ untersucht. Bei anhaltender Einwirkung von Sodastaub auf Pflanzen haftet das Natron nicht bloß äußerlich an den Pflanzen, sondern dringt auch in die Pflanzensubstanz ein und bewirkt, wie wir in Versuchen hierüber gefunden haben, nicht nur eine Erhöhung des Natrongehaltes der Pflanzensubstanz, sondern häufig auch eine entsprechende Erhöhung des Gehaltes an Säuren (Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure), welche also umgekehrt wie bei den Säurebeschädigungen behufs Ausgleiches der überschüssigen Base aus dem Innern der Pflanzen nachwandern[1]). Für Kalk sind bis jetzt derartige Beobachtungen nicht gemacht, indes ist nicht unwahrscheinlich, daß er, weil auch in Wasser löslich, sich ähnlich verhält.

Um daher diese Art Beschädigung sicher nachzuweisen, wird man zweckmäßig eine vollständige Untersuchung der Asche der einzelnen Pflanzenteile (Blätter, Zweige, Stengel und Wurzelknollen) ausführen (vergl. S. 200).

Bei der Probenahme von kranken und gesunden Pflanzen in gleicher Wachstumsstufe verfährt man genau wie bei den Säurebeschädigungen (S. 909).

---

[1]) In den Ähren der Halmfrüchte fanden wir umgekehrt eine geringere Menge Kieselsäure als bei unbestäubten Pflanzen; dieses beruht offenbar auf einer Lösung und Wegführung der Kieselsäure durch das Natron (vergl. Landw. Jahrbücher 1892, **21**, 407, und „Die landw. Versuchs-Station Münster", Münster 1896, 205; ferner auch Ebermayer, Landw. Versuchs-Stationen 1877, **20**, 392). Ebermayer glaubt, daß die Soda beim Trocknen in die Blätter eindringt und das Natron einerseits durch in denselben vorhandene organische Säuren, andererseits durch sich bildende Humussäuren gebunden wird; auf der Bildung von Humussäure unter dem Einfluß des Natrons soll dann die Dunkelfärbung der Blätter beruhen. Nach den hiesigen Versuchen gehen aber unter dem Einfluß des Natrons noch tiefere Umsetzungen in den Blättern vor sich.

Untersuchung der Schafwolle.

Um über die Beschaffenheit der Wolle einer Schafrasse ein möglichst klares und praktisches Urteil zu gewinnen, nimmt man die Untersuchung nach folgenden Verfahren vor, welche hauptsächlich auf den Angaben von W. Henneberg,[1]) E. Schulze und M. Märcker[2]) beruhen.

1. Probenahme am Tier. Die Proben sind unmittelbar vor der gewöhnlichen Schurzeit, nachdem die Tiere kurz vorher in üblicher Weise gewaschen worden sind, von mehreren Durchschnittstieren, und zwar von folgenden Stellen jedes einzelnen Tieres je eine Probe zu nehmen: 1. vom Blatt, 2. von der Seite, 3. von der Mitte des Kreuzabhanges, 4. vom Widerrist, 5. vom Hals dicht am Genick, 6. von der Mitte der Keule, 7. von der Mitte des Bauches. Die Proben von reichlich 2,5 cm Durchmesser werden dicht an der Haut abgeschnitten, ohne Zerrung, damit sie möglichst ihre natürliche Form behalten, sogleich in hinreichend weite und lange, mit Stöpseln verschließbare Glasröhren von bekanntem Gewicht gebracht und gewogen. Die Nummern des Versuchstieres und die Körperstelle, von welcher die Probe herrührt, sind auf einer angeklebten Etikette zu notieren.

Wenn die Wolle auch auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht oder einem geübten Sachverständigen zur praktischen Beurteilung vorgelegt werden soll, so sind von jeder der angegebenen Stellen des Tieres noch zwei weitere Proben zu nehmen, und zwar eine Probe unmittelbar vor der Wäsche, die andere unmittelbar vor der Schur, also die letztere gleichzeitig mit den obigen für die chemische Untersuchung bestimmten Proben. Diese weiteren Proben werden ebenfalls sofort eingekapselt und gewogen.

2. Herstellung einer Durchschnittsprobe für die Untersuchung. Man nimmt jede von einer bestimmten Körperstelle herrührende Probe für sich in Untersuchung, entweder von jedem einzelnen Tiere oder auch, indem man von den entsprechenden Proben mehrerer Tiere gleiche Teile abwägt und auf solche Weise für jede weitere Behandlung eine Durchschnittsprobe sich verschafft.

Sollen auch Proben von ungewaschener Wolle untersucht werden, so ist zunächst jede einzeln zu wägen, darauf in einer kleineren Probe durch Trocknen bei 100° der Wassergehalt zu bestimmen und das Übrige mit kaltem, weichem Wasser unter mäßigem Drücken mit den Händen zu waschen, bis das Wasser klar abfließt, dann zu trocknen und im lufttrocknen Zustande wieder zu wägen. Die weitere Behandlung wird ganz wie bei der gewaschenen Wolle vorgenommen.

Zur chemischen Untersuchung der Wolle nehmen E. Schulze und M. Märcker (l. c.) folgende Bestimmungen vor:

3. Feuchtigkeit. Die Wolle (etwa 20—30 g) wird in einer geräumigen Kochflasche abgewogen, dann vollständig ausgetrocknet (am zweckmäßigsten, indem man die Kochflasche in ein Gefäß mit siedendem Wasser eintaucht und einen Strom von trocknem Wasserstoffgas durch dieselbe durchleitet). Der Gewichtsverlust gibt den Gehalt der Wolle an Feuchtigkeit an.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1864, **6**, 366 und 498.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1869, **108**, 193.

4. Wollfett (in Äther löslich). Die getrocknete Wolle wird hierauf mit wasserfreiem Äther übergossen und die Lösung nach halbstündigem Stehen abgespritzt; diese Operation wird wiederholt, bis der Äther nichts mehr aufnimmt. Die ätherische Fettlösung wird durch Schütteln mit Wasser gereinigt, indem man nach dem Durchschütteln (etwa 24 Stunden) stehen läßt, die klare Ätherschicht abhebt, die wässerige Schicht mit Äther nachwäscht, bis letzterer nichts mehr aufnimmt. Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Fett wird bei 100° getrocknet und gewogen. Der beim Verdunsten des Waschwassers bleibende Rückstand wird zu dem in Wasser löslichen Anteil der Wolle hinzuaddiert.

Das Wollfett, das Lanolin des Handels, läßt sich durch Alkohol in einen leicht und einen schwer löslichen Teil zerlegen; ersterer enthält sehr viel freies Cholesterin; neben diesem kommt nach E. Schulze noch Isocholesterin vor.

5. Wollschweiß (in Wasser löslich). Die mit Äther erschöpfte Wolle wird hierauf mit kaltem, destilliertem Wasser bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die wässerigen Auszüge werden durch Abspritzen[1]) von der Wollfaser getrennt, dann vereinigt und gemessen. Zur Bestimmung ihres Gehaltes an festen Teilen wird eine abgemessene Menge der Lösung, nachdem sie zuvor durch Filtration von den beigemengten Schmutzteilen befreit ist, in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Schale mit dem Rückstand trocknet man auf heißem Sande im luftverdünnten Raum, bis ihr Gewicht beständig ist. Der Rückstand bildet nach völliger Austrocknung eine braune, leicht zerreibliche Masse.

Zur näheren Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandteile (des Wollschweißes) verwendet man 100—150 g Wolle und zieht dieselben vollständig mit Wasser aus, wozu etwa 8—10 l erforderlich sind.

Hierzu wird eine gute Mittelprobe der Roh-, d. h. vorher nicht mit Äther ausgezogenen Wolle verwendet; durch die Seifen des wässerigen Auszuges wird auch etwas Fett aus der Wolle gelöst; um letztere Menge zu bestimmen, kann man den wässerigen Auszug mit Äther durchschütteln und dessen Abdampfrückstand wägen.

Im übrigen verfährt man bei etwa 8 l wässerigem Auszug wie folgt:

a) Trockensubstanz: 500 ccm werden in der Platinschale eingedampft, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

b) Stickstoff: 300 ccm werden nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure im Kjehldahl-Kolben eingekocht oder unter Zusatz von etwas Gips in Hoffmeisterschen Glasschälchen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand samt Schälchen zerrieben und nach Kjehldahl (S. 138) verbrannt. Die Schafwolle enthält in Prozenten der lufttrocknen Rohwolle 0,4 bis 0,8 % in Wasser löslichen Stickstoff.

c) Ammoniak wird in 200 ccm nach dem Schlösingschen Verfahren bestimmt (vergl. S. 142). In Prozenten der Rohwolle sind etwa 0,01—0,11 % Ammoniak vorhanden.

d) Kohlensäure: 3000 ccm werden zur Trockne eingedampft und in dem Rückstand die Kohlensäure ermittelt (vergl. S. 15).

Die Kohlensäure ist als an Kali gebunden zu betrachten. In Prozenten der Trockensubstanz des Wasserextrakts sind etwa 1,7—6,0 %, in Prozenten der lufttrocknen Rohwolle 0,35—1,30 % Kohlensäure vorhanden.

---

[1]) Man gibt die Wolle in eine Spritzflasche, in welcher das bis auf den Boden reichende Glasrohr unten eine kleine trichterförmige Erweiterung hat, die mit Leinwand umbunden ist; nach hinreichender Digestion wird jedesmal die wässerige Lösung wie in einer Spritzflasche abgespritzt und in einem größeren Gefäß gesammelt. Auf diese Weise gelangen keine Wollfasern in den Auszug.

e) Asche: 200 ccm werden in einer Silberschale eingedampft, der Rückstand verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgekocht, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit der durch Verbrennen der Kohle erhaltenen Asche vereinigt. Die nähere Untersuchung der Asche erfolgt nach den gewöhnlichen Verfahren der Aschenuntersuchung (S. 200 u. ff.).

6. In Alkohol lösliche und schwerlösliche Seifen. Die mit Äther und Wasser erschöpfte Wolle behandelt man mit Alkohol. Es lösen sich in demselben noch geringe Mengen von Seife.

Um die in Wasser und Alkohol un- oder schwerlöslichen Seifen der Erdalkalien zu entfernen, läßt man der Ausziehung mit Alkohol noch eine solche mit verdünnter Salzsäure (im Liter 4 ccm konzentrierte Salzsäure) folgen. Man wäscht mit Wasser nach, bis alle Säure entfernt ist. Der Auszug wird eingedampft, der Rückstand auf heißem Sande im luftverdünnten Raum getrocknet, bis sein Gewicht gleichbleibend ist.[1])

Die genannten Seifen können bei der Behandlung mit Salzsäure zersetzt werden; um die Wolle ganz frei von Fettsäuren zu erhalten, ist es daher notwendig, der Ausziehung mit Salzsäure noch eine solche mit Alkohol und Äther folgen zu lassen.

7. Reine Wollfaser und Schmutz. Die in vorstehender Weise behandelte Wollfaser ist frei von allen löslichen Bestandteilen, aber noch verunreinigt durch Schmutz (Sand-, Futter- und Kotteilchen usw.). Man entfernt denselben am besten durch Schütteln und Zerzupfen der Wolle, zuletzt durch Auslesen mit der Pinzette. Ein geringer Verlust an Wollfaser ist dabei kaum zu vermeiden. Es ist zweckmäßig, den ausgeschüttelten und ausgezupften Schmutz auf einem Bogen Papier zu sammeln und auf einem engmaschigen Siebe mit Wasser zu waschen. Die im Schmutze enthaltenen Wollfäserchen ballen sich dabei zusammen und lassen sich zum größten Teile wiedergewinnen, während der Sand usw. durch die Maschen des Siebes fällt. Die Wollfaser wird im Wasserstoffstrom getrocknet und dann gewogen.

Den Gehalt der Wolle an Schmutz bestimmt man aus dem Verluste.

In der reinen Wollfaser kann ferner bestimmt werden:

a) Asche und Sand; ein Teil des Rückstandes von der nach und nach erfolgten Behandlung mit Äther, Wasser usw. (etwa $^1/_3$ oder $^1/_4$) wird eingeäschert, die Asche in Salzsäure gelöst, ausgewaschen, der Rückstand mehrmals mit einer konzentrierten Lösung von Natriumkarkonat ausgekocht, filtriert, wieder ausgewaschen und der Rückstand als Sand gewogen.

Die Asche der Wollfaser und die des wässerigen Auszuges geben die Gesamtasche; der Aschengehalt der Wollfaser beträgt nur 0,08—0,40 $^0/_0$. Man zerschneidet ferner zur Kontrolle einen Teil der Wolle und äschert diesen wie üblich direkt ein.

b) Stickstoff. In üblicher Weise nach Kjeldahl S. 138. Wollfaser-Stickstoff + Stickstoff im Wasserauszug geben Gesamt-Stickstoff; nötigenfalls verwendet man zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs eine gute Mittelprobe (2—3 g) der lufttrocknen Rohwolle direkt zur Stickstoff-Bestimmung.

c) Schwefel. Ein Teil der Wollfaser wird im Silbertiegel mit Ätzkali und etwas Salpeter zusammengeschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure wie sonst durch Chlorbaryum gefällt.

---

[1]) Bei schmutzreichen Wollen gehen durch die verdünnte Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen Kalk in Lösung. Der größte Teil desselben rührt vermutlich nicht von Kalkseifen, sondern von dem im Schmutze enthaltenen Kalkstaub her.

d) Kohlenstoff, Wasserstoff usw.: durch gewöhnliche Elementaranalyse unter Anwendung von chromsaurem Blei mit vorgelegtem Kupferoxyd und metallischem Kupfer.

M. Märcker und E. Schulze finden z. B. für die Elementarzusammensetzung der aschenfreien Wolle im Mittel:

49,71 % C, 7,33 % H, 15,79 % N, 3,58 % S und 23,59 % O.

e) Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht der reinen Wollfaser wird, wenn nötig, in Schwefelkohlenstoff bestimmt und in üblicher Weise auf Wasser umgerechnet.

Als Beispiel für die Zusammensetzung der Schafwolle können folgende Untersuchungen von M. Märcker und E. Schulze für 100 Teile lufttrockne Wolle dienen:

		Von Landschafen %	Rambouillet-Vollblut-Schafen %
Wasser		23,48	12,28
Wollfett (gereinigt mit Wasser)		7,17	14,66
Durch stufenweise Behandlung	in Wasser löslich (Wollschweiß)	21,13	21,83
	„ Alkohol löslich	0,35	0,55
	„ verdünnter Salzsäure löslich	1,45	5,64
	„ Alkohol und Äther löslich	0,29	0,57
Reine Wollfaser		43,20	20,83
Schmutz		2,93	23,64

Bienenwachs.

Das Bienenwachs, ein Verdauungserzeugnis der Biene (Apis mellifera) aus dem gesammelten Nektar oder Pollen, wird von derselben an den Ringen des Hinterleibes in Form von dünnen Blättchen abgesondert und zum Bau der sechseckigen Zellen benutzt, welche bestimmt sind, Brut und Honig aufzunehmen.

Die Wachse anderer Apis-Arten[1]) weichen in ihrer Zusammensetzung beträchtlich von dem Wachse von Apis mellifera ab.

Behufs Herstellung der Handelsware werden die den Körben entnommenen Waben von dem Honig durch gelindes Erwärmen, Abpressen oder auch durch Zentrifugieren entleert, die Wachsmassen durch Schmelzen in heißem Wasser von noch anhaftendem Honig und Unreinigkeiten befreit, schließlich die geschmolzene Masse in flache Gefäße ausgegossen und in Form von Kuchen (Wachsböden) in den Handel gebracht.

Als solches bildet das Wachs eine zitronengelbe, oft helle, oft mit einem Stich ins Graue erscheinende Masse von honigartigem Geruch und balsamartigem Geschmack. Es enthält auch stets geringe Mengen von Pollenkörnern.

Bei niederer Temperatur ist das Wachs spröde, sein Bruch feinkörnig; beim Kauen setzt es sich nicht an die Zähne; in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich bei geringem Erwärmen und läßt sich leicht mit festen und flüssigen Fetten des Tier- und Pflanzenreiches zusammenmischen. Äther löst bei mittlerer Temperatur nur die Hälfte des Wachses auf, Benzol nur etwa 20 %. Mit verdünnten Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien erhitzt, läßt es sich nicht verseifen, dagegen wird es durch alkoholische Kalilauge verseift, wobei Myricylalkohol frei wird.

---

[1]) D. Hooper (Apoth.-Ztg. 1904, **19**, 699; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1905, **9**, 496) fand für das Wachs von Apis dorsata, A. indica und A. florea aus Britisch-Indien folgende Werte:

Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
60,0—68,0	4,4—10,2	75,6—130,5	4,8—11,4.

Nach G. Buchner (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 79) kommen diese indischen Gheddawachse, welche sich durch große Plastizität, hellere Farbe und einen besonders beim Verseifen hervortretenden feinen Fliedergeruch auszeichnen sollen, bereits in Deutschland in den Handel. 36 Proben dieser Wachse ergaben folgende Zahlen:

Säurezahl	Ätherzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
5,33—12,20	75,23—111,45	81,77—120,17	7,4—17,9.

Er fand für die Gheddawachse ferner im Durchschnitt die Jodzahl 10, Schmelzpunkte von 63—65°, einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen von 8,6 % und eine Buchnersche Zahl von 1,5.

Ebenso zeigt nach R. Berg (Chem.-Ztg. 1903, **27**, 752) das Hummelwachs, welches fast schwarz und etwas klebrig ist und einen sehr starken, unangenehmen Geruch besitzt, niedrige Säure-, Ester- und Verseifungszahlen, dagegen hohe Refraktometerzahl, Jodzahl und Buchnersche Zahl.

Auf den Siedepunkt erhitzt, verdampft das Wachs teilweise, indem eine weißliche Substanz, die sog. Wachsbutter, übergeht; bei stärkerem Erhitzen findet eine Zersetzung statt, ohne daß indes Acrolein-Geruch auftritt.

Durch Bleichung an der Sonne, oft unter Zusatz fremder Körper, wie Weinstein, Alaun, Borax usw., wird das weiße Wachs erhalten, welches sich dem gelben gegenüber verhält wie ranziges Fett zu frischem. Neuerdings wird auch durch alleinige Bleichung mit chemischen Mitteln (z. B. Kaliumbichromat und Schwefelsäure) weißes Wachs hergestellt.

Das Bienenwachs besteht aus einem Gemisch von etwa 14 % Cerotinsäure und etwa 86 % Myricin (Palmitinsäure-Myricylester) neben geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen.

Verfälschungen. Das Wachs kommt sehr häufig verfälscht in den Handel Die Verfälschungen bestehen vorwiegend im Zusatz von Talg, Stearinsäure, Paraffin, Ceresin, Japanwachs, Karnaubawachs, Erdwachs, Harz usw.; hin und wieder kommen auch grobe Verfälschungen durch Zusatz von Wasser, Mineralstoffen, Stärke usw. vor. P. Lemaire[1]) traf im Handel auch mehrfach künstlich gefärbtes Wachs an. Zum Nachweise von Wasser, Mineralstoffen usw. (vergleiche nachstehend unter No. 1) verwendet man die ungeschmolzene Probe, wie sie vorliegt, und schneidet davon mit dem Messer feine Späne ab; zu allen sonstigen Bestimmungen verwendet man die durch Schmelzen[2]) und Filtration im Wasserdampftrockenschranke gereinigte Wachsmasse.

1. Bestimmung des „Abganges“; Prüfung auf Wasser, mineralische Beimengungen usw. a) Das Rohwachs enthält meist noch geringe Mengen fremder Bestandteile (Wasser, Schmutzteile usw.), die bei der Gewinnung aus den Waben nicht vollständig entfernt worden sind. Vielfach wird seitens der Wachsschmelzer die Aufgabe gestellt, diesen sog. „Abgang“ zu bestimmen. Hierbei kommt es meist nicht so sehr auf große Genauigkeit der Ergebnisse, als vielmehr darauf an, daß sich das Verfahren der Praxis des Wachsschmelzens möglichst anschließt.

Zu diesem Zwecke kocht man nach R. Berg[3]) 50—100 g oder, wenn möglich, noch mehr Wachs in einer geräumigen Porzellanschale unter stetem Umrühren etwa 10 Minuten mit etwa 10 % verdünnter Schwefel- oder Oxalsäure (1 : 10). Dann läßt man die Probe in Ruhe absitzen und erkalten und schabt möglichst vorsichtig etwa anhaftenden Schmutz von der Unterseite des Wachskuchens ab. Der Wachskuchen wird mit Filtrierpapier abgetrocknet, einige Stunden im Exsikkator belassen und dann gewogen. Der Schmutz wird nochmals ein paar Minuten lang mit der Säure zum Sieden erhitzt und das hierbei gewonnene Wachs zur Hauptmenge hinzugefügt.

b) Wasserbestimmung. Enthält ein Wachs größere Mengen Wasser, so kann man dieses wie in der Butter (vergl. S. 548) bestimmen. Ch. B. Davis[4])

---

[1]) Rép. Pharm. 1904, [3], **16**, 356; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, **9**, 631.

[2]) Unter Umständen empfiehlt es sich, zur Entfernung von Honigteilen usw. vorher das Wachs auch noch mit Wasser auszukochen.

Bei Wachs, welches durch Filtration im geschmolzenen Zustande nicht vollkommen klar erhalten werden kann, empfiehlt G. Buchner (Chem.-Ztg. 1901, **25**, 21), dieses in Chloroform in der Wärme zu lösen, dann die Lösung zu filtrieren und das Chloroform zu verdunsten.

[3]) Chem.-Ztg. 1903, **27**, 752.

[4]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1901, **23**, 487; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1902, **5**, 215.

empfiehlt für die Bestimmung des Wassers im Wachs die Verwendung eines bis zur halben Höhe mit dickem Filtrierpapier beschickten, bei 110° getrockneten, weithalsigen Wägegläschens, in das man die Wachsproben hineingibt, um nach dem vollständigen Trocknen bei 110° den Gewichtsverlust zu bestimmen.

c) Zur Prüfung auf mineralische Beimengungen sowie Stärke usw. werden etwa 0,5 g Wachs in 5 ccm Chloroform unter geringem Erwärmen gelöst. Bei Gegenwart von fremden mineralischen Körpern oder Stärke verraten sich diese Körper durch eine starke Trübung oder durch einen Bodensatz, in dem die Art der stärkehaltigen Stoffe durch das Mikroskop leicht nachzuweisen sein wird.

Durch Veraschen einer anderen Probe Wachs erfährt man den Gehalt an mineralischen Bestandteilen, welche letztere auf Gips, Kreide, Bleiglätte usw. zu prüfen sein würden.

2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Das spezifische Gewicht wird wie bei den Fetten (S. 517) bestimmt[1]) oder in der Weise, daß durch Vermischen von Alkohol und Wasser eine Flüssigkeit hergestellt wird, in der ein Stückchen des zu prüfenden Wachses sich bei 15° in der Schwebe erhält, ohne weder an die Oberfläche zu steigen, noch zu Boden zu sinken. Es ist darauf zu achten, daß an dem eingetauchten Stückchen keine Luftbläschen haften bleiben.

Das spezifische Gewicht des gelben und weißen Wachses liegt zwischen 0,965—0,975, jedoch scheint es auch bei manchen Sorten bis 0,955 herabzusinken. Zusätze von Stearinsäure, Japanwachs und Karnaubawachs erhöhen das spezifische Gewicht, solche von Paraffin, Ceresin und Talg erniedrigen es.

3. Bestimmung des Schmelzpunktes. Die Ermittelung desselben geschieht, wie bei festen Fetten (S. 518) beschrieben ist, mittels eines an einem Thermometer befestigten Kapillarröhrchens.

Der Schmelzpunkt des gelben Wachses liegt zwischen 63,5—64,5°, der des weißen Wachses zwischen 64—65°.

4. Bestimmung der Refraktion. Die Bestimmung geschieht in derselben Weise wie bei den Speisefetten mittels des Zeißschen Butter-Refraktometers (vergl. S. 520), doch bedarf man dafür eines Thermometers, welches noch Temperaturen von 75—80° anzeigt, da die Bestimmung der Refraktion wegen des hohen Schmelzpunktes bei etwa 70° vorgenommen werden muß. J. Werder[2]) und R. Berg[3]) fanden für Bienenwachs und verschiedene Verfälschungsmittel folgende (bei 84° bestimmte) auf 40° reduzierte Refraktometer-Zahlen:

	Bienenwachs	Japanwachs	Karnaubawachs	Paraffin	Ceresin	Stearinsäure („Stearin“ des Handels)	Talg[4])
J. Werder	42,6—45,4	47,0	66,0	25,5	41,0	30,0	45—50
R. Berg	42,9—45,9	47,6—49,7	65,7—69,0	23,6—30,8	32,2—42,2	29,8—33,3	

Hiernach ist die refraktometrische Prüfung, die für reines Bienenwachs meist Werte von 44—45 ergibt, eine wertvolle Vorprobe, bei der sich z. B. größere Beimengungen von Paraffin- und Stearinsäure durch eine Erniedrigung, Karnaubawachs dagegen durch eine Erhöhung der Refraktometerzahl zu erkennen geben. Die Bleichung des Wachses ist nach J. Werder auf die Refraktion ohne Einfluß, so daß weißes und gelbes Wachs dieselben Refraktometerzahlen zeigen.

---

[1]) H. Mastbaum (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 15, 929) bedient sich zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines abgeänderten Regnaultschen Pyknometers.

[2]) Chem.-Ztg. 1898, 22, 59.

[3]) Ebenda 1903, 27, 752.

[4]) Nach S. 544 und 545 hinzugesetzt.

5. Bestimmung der Jodzahl. Für den Nachweis von Talg und Harz leistet auch die Bestimmung der Jodzahl unter Umständen gute Dienste. R. Berg[1]) empfiehlt für diese Bestimmung folgendes Verfahren: 0,75 g Wachs werden mit 40 ccm Chloroform bei wenigstens 20° gelöst und darauf 25 ccm Hüblsche Jodlösung hinzugesetzt, wobei gewöhnlich das Wachs schon teilweise wieder ausfällt, was indes auf die Bestimmung nicht von Einfluß ist. Nachdem die Lösung mindestens 12 Stunden gestanden, wird in der üblichen Weise (S. 531) die Bestimmung zu Ende geführt.

Die Jodzahlen des Wachses und der verschiedenen Fälschungsmittel sind folgende:

Gelbes Wachs	Weißes Wachs	Japanwachs	Karnaubawachs	Paraffin	Ceresin	Stearinsäure („Stearin" des Handels)	Talg[2])	Harz
6—13	1—7[3])	8,5—10,5	4,8—9	1,7—3,1	0—0,6	4 - 25	35-48	100—180[4])

6. Bestimmung der Säurezahl, Esterzahl und Verseifungszahl. Zum Nachweise der Reinheit bezw. eines Zusatzes fremder fettartiger Stoffe ist die Bestimmung der freien Säure und die Verseifungszahl des Palmitinsäure-Esters von größtem Wert, da die Menge des zur Neutralisation der freien Säure verwendeten Kalihydrates, sowie des zur vollständigen Verseifung verbrauchten Kalihydrates und ferner das Verhältnis dieser erhaltenen Zahlen zueinander bei reinem Bienenwachs konstante Werte sind oder doch nur innerhalb ganz geringer Grenzen schwanken.

Nach von Hübl werden von dem durch Umschmelzen gereinigten Wachs 3—4 g in einem Erlenmeyer-Kolben mit 20 ccm Alkohol von 95% im Wasserbade zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt und siedend heiß unter tüchtigem Umschwenken mit alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge,[5]) wie sie zur Bestimmung der Köttstorferschen Zahl verwendet wird und die vorher gegen $^1/_2$ N.-Salzsäure eingestellt sein muß, titriert. Da häufig während dieser Operation bereits ein Festwerden der Masse eintritt, muß man die schwach rot erscheinende Flüssigkeit nochmals erwärmen und, falls die Färbung verschwindet, noch so viel Kalilauge zusetzen, bis die rötliche Farbe in der Flüssigkeit bestehen bleibt.

Die auf diese Weise zur Sättigung der freien Säure für 1 g des angewendeten Wachses gebrauchten Milligramme Kalihydrat (KOH) bezeichnet man als Säurezahl.

Hierauf fügt man noch 25—35 ccm derselben Kalilauge hinzu, erwärmt behufs vollständiger Verseifung unter Ersatz des verdampften Alkohols durch neutralen Alkohol noch $^3/_4$—1 Stunde auf dem Drahtnetze oder auf der Asbestplatte und titriert siedend heiß unter tüchtigem Umschwenken und nötigenfalls unter wiederholtem Erwärmen den Überschuß des Alkalis durch $^1/_2$ N.-Salzsäure zurück.

Die zur Verseifung der Ester von 1 g Wachs erforderlichen Milligramme Kalihydrat (KOH) bezeichnet man als Äther- oder Esterzahl.

Säurezahl + Esterzahl ergeben die Verseifungszahl.

Neuerdings ist in der Literatur[6]) mehrfach darüber gestritten worden, in welcher Weise die Verseifung ausgeführt werden muß, um die richtigen Ester- bezw. Verseifungs-

[1]) Chem.-Ztg. 1903, 27, 752.

[2]) Nach S. 544—545 hinzugesetzt.

[3]) Die Jodzahlen schwanken je nach der Art des Bleichverfahrens.

[4]) Sehr schwankend.

[5]) Es empfiehlt sich nach G. Buchner (Chem.-Ztg. 1901, 25, 21), zur Herstellung der alkoholischen Kalilauge absoluten Alkohol zu verwenden und ferner zur Lösung des Wachses etwa 80—100 ccm 96%-igen Alkohol zu verwenden.

[6]) Chem.-Ztg. 1891, 15, 475; Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1904, 10, 404 und 1905, 11, 6 u. 58; ferner Chem.-Ztg. 1903, 27, 752 und 1905, 29, 32.

zahlen zu erhalten; namentlich sollen bei ceresin- und paraffinhaltigem Wachs die Zahlen zu niedrig ausfallen, wenn man nur eine Stunde lang verseift. Man wird daher unter Umständen gut tun, bei gefundenen niedrigen Ester- bezw. Verseifungszahlen länger zu erhitzen — von einigen Autoren wird 4—8-stündiges Erhitzen für erforderlich gehalten — oder, wie G. Buchner[1]) vorschlägt, durch zeitweise Konzentration der Flüssigkeit — mittels aufgesetzten Soxhletschen Extraktionsapparates mit Kugelkühler — die Verseifung zu beschleunigen.

Bei gelbem Bienenwachs liegt die Säurezahl im allgemeinen zwischen 19—21 und die Esterzahl zwischen 73—76; das Verhältnis dieser beiden Zahlen, die sog. Verhältniszahl, liegt im allgemeinen zwischen 1 : 3,6—1 : 3,8 und beträgt im Mittel 1 : 3,75.

Bei weißem Bienenwachs steigt die Säurezahl bis 24[2]), die Esterzahl ist 74,5—76,5; im Durchschnitt betragen die Zahlen jedoch auch, wie bei gelbem Bienenwachs, 20 bezw. 75, so daß auch die Verhältniszahl 1 : 3,75 bestehen bleibt.

Bei den meisten Stoffen, die zur Verfälschung des Bienenwachses dienen, sind die nach dem Hüblschen Verfahren erhaltenen Werte wesentlich andere, wie folgende Tabelle zeigt:

Gegenstand:		Säurezahl	Esterzahl	Verhältniszahl
Gelbes Bienenwachs		19—21	73—76	1 : 3,75
Weißes Bienenwachs		20—24	74,5—76,5	1 : 3,75
Verfälschungsmittel:	Japanwachs	20	200	1 : 10
	Karnaubawachs	4	75	1 : 19
	Talg	4	176	1 : 44
	Stearinsäure	195	0	195 : 0
	Harz	110	1,6	1 : 0,015
	Paraffin, Ceresin	0	0	0

Bei der Beurteilung der Bienenwachse auf Grund der vorstehenden Zahlen sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Ergibt die Untersuchung eines Wachses für reines Bienenwachs normale Zahlen und sind auch spezifisches Gewicht und Schmelzpunkt nicht abweichend, so darf man die Probe in der Regel als rein ansehen. Doch kommen nach G. Buchner auch „Gewerbewachs" genannte Wachskompositionen aus Stearinsäure und Preßtalg bezw. Japantalg und Ceresin oder Paraffin vor, die normale oder doch annähernd normale Säure-, Ester-, Verseifungs- und Verhältniszahlen zeigen; man erkennt diese Verfälschungen durch die Bestimmung der Buchnerschen Zahl (vergl. No. 7).

2. Liegt die Esterzahl wesentlich unter 73, die Säurezahl unter 19, und verhalten sich die gefundenen Zahlen dennoch ungefähr wie 1 : 3,75, so deutet der Befund auf Zusatz eines indifferenten Körpers (Paraffin oder Ceresin) hin.

3. Ist das Verhältnis wesentlich größer als 1 : 3,75, also die Esterzahl eine höhere, so ist ein Zusatz von Japanwachs, Karnaubawachs oder Talg anzunehmen.

4. Erhält man bei gelbem Wachs eine höhere Säurezahl als 24, so daß das Verhältnis wesentlich kleiner wird als 1 : 3,75, so ist ein Zusatz von Harz oder Stearinsäure anzunehmen.

[1]) Chem.-Ztg. 1905, **29**, 32.

[2]) Bei chemisch gebleichtem, reinem Wachs fanden L. Medicus und C. A. Wellenstein (Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 5, 1092) sogar eine Zunahme der Säurezahl von 18,88 auf 24,71 und ein Sinken der Verhältniszahl von 3,85 auf 2,95 %.

Deuten vom reinen Bienenwachs abweichende Zahlen auf eine Verfälschung hin, so ist unter Berücksichtigung der vorstehend unter 2—4 aufgeführten Hinweise nach den weiter unten angegebenen Verfahren auf den vermutlich zugesetzten Stoff näher zu prüfen.

Hehner verfährt in ähnlicher Weise, jedoch unterscheidet sich sein Verfahren von dem Hüblschen dadurch, daß er statt des Äthylalkohols Methylalkohol verwendet und die Ergebnisse nicht in Milligramm KOH angibt, sondern die in der Probe enthaltenen Gewichtsprozente Cerotinsäure und Myricin unter der Annahme berechnet, daß 1 ccm N.-Lauge 0,41 g Cerotinsäure neutralisiert und 0,676 g Myricin verseift. Dabei wurden gefunden:

Cerotinsäure . . .	12,17—15,91 %,	im Durchschnitt 14,40 %.
Myricin	85,95—96,02 „	„ „ 88,09 „

7. Bestimmung der Buchnerschen Säurezahl. Zum Nachweise von sog. Wachskompositionen, auch „Gewerbewachs" genannt, die aus Gemischen von Stearinsäure, Preßtalg oder Japantalg und Ceresin oder auch Paraffin bestehen und normale oder doch annähernd normale Säure-, Ester-, Verseifungs- und Verhältniszahlen haben, hat G. Buchner[1]) ein Verfahren beschrieben, das unter Umständen sogar gestattet, ungefähr die Menge der Kompositionen zu bestimmen. Es beruht darauf, daß, wenn man reines Bienenwachs mit heißem 80 %-igem Alkohol behandelt, nach dem Erkalten des Alkohols nur eine geringe Menge Cerotinsäure in Lösung bleibt, während bei Gegenwart von Stearinsäure und Harzkompositionen größere Mengen von Stearinsäure und Harzsäuren in Lösung bleiben. Man verfährt folgendermaßen:

In ein Rundkölbchen bringt man 5 g Wachs, setzt 100 ccm 80 %-igen Alkohol (850 ccm 96 %-iger Alkohol + 190 ccm Wasser) hinzu, stellt das Gesamtgewicht fest, erwärmt bis zum schwachen Sieden und erhält unter öfterem Umschütteln 5 Minuten auf dieser Temperatur. Alsdann bringt man den Kolben unter beständigem Umschütteln in kaltes Wasser und läßt darin stehen, bis der Kolbeninhalt Zimmertemperatur angenommen hat. Der Kolben wird auf die Wage gebracht und mit 80 %-igem Alkohol auf das ursprüngliche Gewicht ergänzt. Darauf[2]) filtriert man durch ein Faltenfilter und titriert 50 ccm des Filtrates mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Buchner fand auf diese Weise folgende „Säurezahlen":

	Reines Bienenwachs gelb	Reines Bienenwachs weiß	Palmenwachs	Karnaubawachs	Japantalg	Preßtalg	Kolophonium	Stearinsäure
ccm $^1/_{10}$ KOH:	3,6—3,9	3,7—4,1	1,7—1,8	0,76—0,87	14,93—15,3	1,1	150,3	65,8

8. Nachweis und Bestimmung von Paraffin und Ceresin. a) Für den qualitativen Nachweis ist das Verfahren von S. Weinwurm[3]) empfehlenswert. Man verfährt in folgender Weise:

5 g Bienenwachs werden mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge vollständig verseift; die verseifte, durch Abdampfen von Alkohol vollständig befreite Masse wird mit 20 ccm konzentriertem Glyzerin versetzt, bis zur vollständigen Lösung im Wasserbade erwärmt, noch einige Zeit darin weiter erwärmt und dann werden 100 ccm kochend heißes Wasser hinzugefügt. Bei reinem echten Bienenwachs ist die erhaltene Lösung mehr oder weniger klar, durchsichtig bis durch-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1422.

[2]) Nach R. Berg (Chem.-Ztg. 1903, **27**, 752) empfiehlt es sich, erst nach 12 Stunden, während deren Verlauf man einige Male schüttelt, zu filtrieren, da man anderenfalls, wahrscheinlich infolge Entstehung mit Cerotinsäure übersättigter Lösungen, zu hohe Zahlen erhält.

[3]) Chem.-Ztg. 1897, **21**, 519.

scheinend, so daß ein mit normaler Letterngröße bedrucktes, unter den Kolben gelegtes Papier durch die Lösung vollständig leserlich ist; bei Vorhandensein von nur 5 % fremden Kohlenwasserstoffen (oder Harz) ist die Lösung trübe und das Lesen der Druckschrift durch diese nicht mehr möglich. Ein Zusatz von 8 % Ceresin bringt schon einen starken Niederschlag hervor.

Nach R. Berg[1]) geben auch die an Myricylalkohol reichen Wachse anderer Apis-Arten hierbei eine Trübung. J. Lewkowitsch[2]) weist ferner darauf hin, daß auch Zusätze von Insektenwachs und Karnaubawachs eine trübe Lösung geben, so daß z. B. Gemische aus gleichen Teilen Bienenwachs und Insektenwachs oder Karnaubawachs ebenso starke Trübungen geben, wie reines Bienenwachs, das 5 % Paraffin enthält. Auf die von R. Berg angegebenen Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Paraffin und Ceresin sei hier gleichfalls hingewiesen.

b) Für die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Bienenwachs empfiehlt sich das Verfahren von A. und P. Buisine,[3]) das in folgender Weise ausgeführt wird:

2—10 g geschmolzenes Wachs werden mit Kali-Kalk verseift, die Seife nach dem Erkalten gepulvert, mit der dreifachen Menge Kali-Kalk gemischt und diese Mischung in einer birnenförmig aufgeblasenen Eprouvette 2 Stunden bei 250° erhitzt. Dann läßt man erkalten, pulvert die festgebackene Masse erst für sich, später auch die Eprouvette, und zieht das Pulver mehrere Stunden im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Petroläther aus. Letzterer wird verdunstet und die Kohlenwasserstoffe werden bei 110° getrocknet und gewogen.

Der Kohlenwasserstoffgehalt von echtem gelben Bienenwachs schwankt nach den Untersuchungen von A. und P. Buisine zwischen 12,72—13,78 % und nach L. F. Kebler zwischen 12,5 und 14,5 %. C. Ahrens und P. Hett[4]) haben nach einem etwas abgeänderten Verfahren von A. und P. Buisine in 12 Proben Bienenwachs 12,7—17,5 % Kohlenwasserstoffe gefunden.

9. Nachweis von Glyzeriden (Talg usw.). Größere Mengen von Glyzeriden geben sich durch eine erhöhte Ester- bezw. Verseifungszahl zu erkennen.

Der bestimmte Nachweis geringer Mengen sowie die quantitative Bestimmung gründen sich auf den Nachweis des Glyzerins bezw. auf dessen quantitative Bestimmung.

G. Buchner[5]) verfährt zum Nachweise der Glyzeride wie folgt: Der Verseifungsrückstand von der Bestimmung der Verseifungszahl nach von Hübl wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt, mit Kaliumbisulfat versetzt und in bekannter Weise geprüft, ob sich Akrolein entwickelt. Wenn größere Mengen von Glyzeriden vorhanden sind, kann der Nachweis des Akroleins auch direkt durch Vermischen des Wachses mit Kaliumbisulfat geschehen. Soll die Menge des Glyzerins quantitativ[6]) bestimmt werden, so verfährt man

---

[1]) Chem.-Ztg. 1903, 27, 752.

[2]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905, Fr. Vieweg & Sohn, 2, 491.

[3]) Vergl. K. Mangold, Chem.-Ztg. 1891, 15, 797.

[4]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, 5, 91.

[5]) Chem.-Ztg. 1901, 25, 21.

[6]) Die beiden nachstehend genannten Verfahren sind beschrieben in J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905, Fr. Vieweg & Sohn, 1, 306 ff.

nach dem Verfahren von Benedikt und Zsigmondy[1]) oder dem Azetinverfahren von Benedikt und Cantor.[2])

10. Nachweis von Stearinsäure. Größere Mengen von Stearinsäure — bezw. von technischem „Stearin", welches neben Stearinsäure stets Palmitinsäure und auch etwas Ölsäure enthält — in einem Wachs geben sich durch die Erhöhung der Säurezahl nach von Hübl und der Buchnerschen Zahl (vergl. unter No. 7) zu erkennen, doch ist zu berücksichtigen, daß auch ein Harz- (Colophonium-) Gehalt die Säurezahl stark erhöht. Zum Nachweise geringer Mengen Stearinsäure dient das von H. Röttger[3]) abgeänderte Fehlingsche Verfahren:

1 g Wachs wird mit 10 ccm 80%-igem Alkohol einige Minuten in einem Reagensrohre gekocht. Nach dem Abkühlen wird die alkoholische Lösung filtriert und das Filtrat mit Wasser oder nach G. Buchner[4]) noch besser mit alkoholischer Bleiacetat- oder Chlorcalcium-Lösung verdünnt. Reine Wachse geben eine klare oder nach 1—2 Stunden höchstens eine leicht opalisierende Lösung. Mit 1% Stearinsäure versetzte Wachse dagegen geben schon eine durch beim Schütteln sich flockig abscheidende Stearinsäure getrübte Flüssigkeit; doch ist hierbei zu beachten, daß auch Colophonium eine (milchige) Trübung gibt, und daß in chemisch gebleichten weißen Wachsen unter Umständen geringe Mengen von Fettsäuren vorhanden sind, die dann eine ähnliche Trübung geben, als wenn geringe Mengen Stearinsäure zugesetzt wären.

11. Nachweis von Harz (Colophonium). Hierfür emphielt sich in erster Linie die Storchsche Reaktion (vergl. S. 952), die man entweder mit dem Wachs selbst oder mit dem durch Ausziehen mit 50%-igem Alkohol und Eindunsten des erkalteten, filtrierten Alkohols gewonnenen Rückstand anstellt. Man erkennt einen Harzgehalt aber auch schon an der Trübung, welche entsteht, wenn man den filtrierten Auszug mit 50%-igem Alkohol mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt.

Von anderer Seite wird zum Nachweise von Harz auch die Donathsche Reaktion empfohlen:

5 g Substanz werden mit 20 ccm roher Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,32 bis 1,33) zum Sieden erhitzt und darauf mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Nach Zusatz von so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit darnach riecht, erscheint letztere bei Gegenwart von Harz infolge gebildeter Nitrokörper mehr oder weniger rot bis rotbraun, während reines Wachs nur eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit liefert.

Größere Mengen von Colophonium geben sich auch schon durch den Geruch in der erwärmten Probe zu erkennen.

12. Nachweis von Pflanzenwachs (Karnaubawachs und Japanwachs), Wollwachs und Insektenwachs. a) Ein Zusatz von Karnaubawachs zum Bienenwachs gibt sich außer durch die Erniedrigung der Säurezahl durch die beträchtliche Erhöhung der Refraktometerzahl (vergl. No. 4, S. 933) und des Schmelzpunktes zu erkennen. Nach R. Berg[5]) beginnen mit Karnaubawachs verfälschte Proben bei etwa 68—70° an zu schmelzen, sind aber bei 79—80° noch nicht ganz flüssig.

Ferner erhält man bei Gegenwart von Karnaubawachs eine positive Weinwurmsche Reaktion (vergl. oben unter No. 8, S. 936).

---

1) Chem.-Ztg. 1885, **9**, 975.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 460; vergl. auch J. Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 1889, **13**, 13, 93, 191 u. 659.
3) Chem.-Ztg. 1890, **14**, 606.
4) Ebenda 1901, **25**, 21.
5) Ebenda 1903, **27**, 752.

b) Japanwachs (Japantalg) gibt sich durch eine erhöhte Ester- und Verhältniszahl zu erkennen.

c) Wollfett bezw. Wollwachs erkennt man an dem Vorhandensein von größeren Mengen von Cholesterin und Isocholesterin — geringe Mengen Cholesterin kommen auch in Talg und „Stearin“ vor — mittels der Hager-Salkowskischen oder der Liebermannschen Cholestol-Reaktion (vergl. S. 952) und durch die Kristallform (vergl. S. 537).

d) Insektenwachs (Chinesisches Wachs) von Coccus ceriferus. Seine Gegenwart erniedrigt die Säurezahl und erhöht die Verhältniszahl des Bienenwachses; ferner fällt bei Anwesenheit von Insektenwachs auch die Weinwurmsche Probe (vergl. oben unter No. 8, S. 936) positiv aus.

e) Schließlich sei hier nochmals (vergl. S. 931 Anmerkung 1) darauf hingewiesen, daß sich die Wachse mancher fremdländischen Apis-Arten, z. B. die Gheddawachse, ferner das Hummelwachs vom echten Wachse der Honigbiene (Apis mellifera) in ihrer Zusammensetzung wesentlich unterscheiden; jene Wachse können aber nicht als echte Bienenwachse angesehen werden.

Schmiermittel.

Die Schmiermittel sind entweder fest bezw. von salbenartiger Konsistenz oder flüssig.

Die festen Schmierfette, welche hauptsächlich zum Schmieren von Wagenachsen Verwendung finden, sind meist Gemische von Teer, Destillationsrückständen der Petroleumraffinierung, Harz und Harzöl mit 10—30 % Ätzkalk (bezw. Kalkseifen), auch wohl Ton, Wollschweißfett oder Rübölsatz von der Raffinierung des Rüböls mit Schwefelsäure.

Zum Schmieren von Maschinenteilen finden Verwendung:

a) Pflanzliche und tierische Fette und Öle, und zwar von ersteren vorwiegend Rüböl, Olivenöl, Rizinusöl, von letzteren Knochenöl, Spermazetiöl, Talg.

b) Mineralöle. Von diesen kommen vorwiegend die von 250—300° siedenden Anteile des Rohpetroleums und der Schieferöle in Betracht.

Die billigen, für Eisenbahnwagen benutzten Schmieröle bestehen nur zum geringeren Teile aus raffinierten Destillaten, vielmehr zum größten Teile aus raffinierten Rückständen. Die Raffinierung geschieht mit konzentrierter Schwefelsäure unter Einblasen von Luft und durch nachherige Entfernung der Säure durch Waschen mit Laugen bezw. Wasser.

c) Gemische der unter a und b genannten Öle, z. B. Gemische von Rüböl und Paraffinöl unter dem Namen „Vulkanöl" oder solche von Klauenöl und Harzöl als „Kodöl".

d) Als minderwertige Schmieröle, die häufiger den unter a und b genannten Schmierölen beigemischt werden, sind zu nennen die Harzöle, die bei der Destillation des Colophoniums gewonnen werden, und die Teeröle. Zu letzteren gehören die Steinkohlenteeröle, nämlich die zwischen 240—350° übergehenden Anteile des Steinkohlenteers, und die hochsiedenden Braunkohlenteeröle.

Ein gutes Schmieröl soll folgende Eigenschaften besitzen; es soll:

1. die Reibung möglichst vermindern und zu dem Zweck einen hinreichenden Grad von Schlüpfrigkeit besitzen,

2. an der Luft nicht verharzen,

3. keine chemische Wirkung auf die Metallteile ausüben, also weder sauer sein noch zum Sauerwerden neigen,

4. einen gewissen Grad von Zähflüssigkeit (Viskosität) besitzen, so daß es weder zwischen den reibenden Flächen herausgepreßt noch bei schneller Bewegung herausgeschleudert wird.

5. sein Volumen und seinen Flüssigkeitszustand durch Temperaturwechsel nicht wesentlich verändern; es soll also bei niederen Temperaturen flüssig bleiben und bei hohen Temperaturen nicht zu dünnflüssig werden,

6. weder ungelöste Beimengungen noch feste Körper gelöst enthalten.

In den letzten Jahrzehnten sind die Schmieröle aus dem Pflanzen- und Tierreiche fast vollständig durch die weit billigeren Mineralschmieröle verdrängt worden.

Nach D. Holde[1]) unterscheidet man bei den Mineralschmierölen in den Maschinenbetrieben, je nach ihrem Verwendungszwecke und der Konsistenz, folgende Sorten:

No.	Bezeichnung der Öle	Eigenschaften der Öle	Zähflüssigkeit nach Engler bei 20° (fe)	Erstarrungspunkt (ep)	Entflammungspunkt nach Pensky (fp)
1.	Spindelöle (für Spinnereimaschinen)	unter sehr geringem Druck gehende leichtflüssige Destillate	5—10	unter — 20°	160—200°
2.	Eismaschinen-Kompressoröle	leichtflüssige Destillate	5—7	unter — 20°	140—180°
3.	Leichte Maschinen-, Transmissions-, Motoren- und Dynamoöle	mäßig zähflüssige Destillate	13—25	—	170—220°
4.	Schwere Transmissions- und Maschinenöle	zähflüssige Destillate	25—45 (bis 60)	—	190—220°
5.	Dunkele Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle: Sommeröl[2])	zähflüssige, meist raffinierte Rückstände; zum geringeren Teil raffinierte Destillate	45—60	unter — 5°	über 140°
6.	Dunkele Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle: Winteröl[2])	zähflüssige, meist raffinierte Rückstände; zum geringeren Teil raffinierte Destillate	25—45	unter — 20°	über 140°
7.	Dampf-Zylinderöle	sehr dickflüssige bis salbenartige Destillate	fe bei 50° 23—45[3])	—	220—315°[3])

I. Schmieröle.[4])

1. Prüfung der Konsistenz von Zylinderölen und ähnlichen dickflüssigen Ölen bei gewöhnlicher Temperatur. „Für betriebstechnische Zwecke genügt die Feststellung der Konsistenz im 15 mm weiten Reagensglase bei 30 mm Auf-

[1]) D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette, 2. Aufl., Berlin bei Julius Springer, 1905, 74.

[2]) Die angeführten Werte für Zähflüssigkeit, Erstarrungs- und Entflammungspunkt verlangt die preußische Staatsbahnverwaltung. Die verschiedenen anderen deutschen Staatsbahnverwaltungen und viele andere große industrielle Werke haben für die Lieferung der verschiedenen Mineralschmierölen ebenfalls bestimmte Bedingungen aufgestellt; hierüber finden sich in dem Holdeschen Werke genauere Angaben, auf die hier verwiesen sei.

[3]) Heißdampf-Zylinderöle haben öfter fe bei 50° = 50—60 und fp 280—300° und darüber.

[4]) Für die Untersuchung der Mineralschmieröle bestehen für Deutschland die vom deutschen „Verbande für die Materialprüfungen der Technik" im Jahre 1900 unter dem

füllung. Eine erste Probe ist im unerhitzten Zustande, eine zweite nach 10 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasserbade zu prüfen. Beide Proben werden unmittelbar nach erfolgter Vorbehandlung 1 Stunde lang im Wasserbade der Beobachtungstemperatur ausgesetzt, welche den praktischen Erfordernissen anzupassen ist. Dann wird durch Umdrehen des Probeglases die Konsistenz ermittelt."

„Für zolltechnische Zwecke (Feststellung der Tara) ist ein kalibriertes Standglas von 40 mm lichter Weite und 60 mm Höhe bis zu 30 mm mit Öl zu füllen. Ist die Oberfläche des 1 Stunde auf + 15° gehaltenen Öles nach 2 Minuten langem Umkehren des Glases unverändert, so ist das Öl als salbenartig, sonst als flüssig zu bezeichnen."

„Auch bei diesen Versuchen empfiehlt es sich, eine erste Probe im ursprünglichen Zustande, eine zweite nach dem Erhitzen des Öles im kochenden Wasserbade zu prüfen."

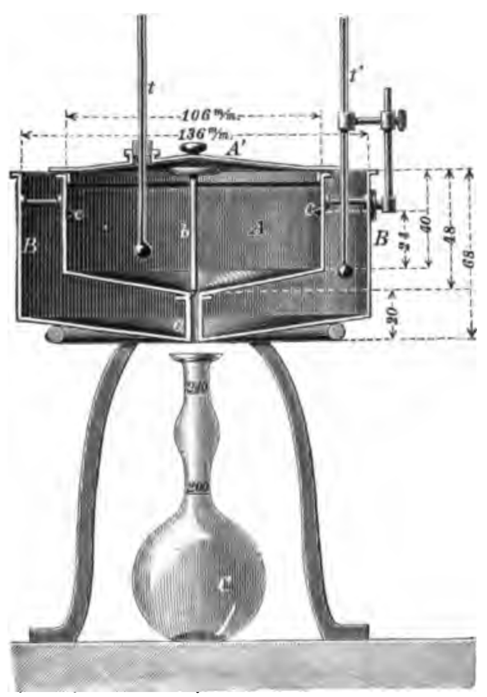


Fig. 848.
Englersches Viskosimeter.

2. Bestimmung des Flüssigkeitsgrades (Viskosität). Die Bestimmung des Flüssigkeitsgrades oder der Viskosität ist für die Beurteilung der Schmieröle von der größten Bedeutung. Man bestimmt sie in den Untersuchungsämtern und den Mineralölfabriken des Festlandes fast ausschließlich mit dem Englerschen Viskosimeter und bezeichnet als „Zähflüssigkeitsgrad" oder „Viskositätsgrad nach Engler" die Verhältniszahl, welche angibt, wie vielmal mehr Zeit ein Öl von einer bestimmten Temperatur gebraucht, bis 200 ccm aus der Öffnung des Englerschen Apparates ausfließen, als die gleiche Menge Wasser von 20°.

Man prüft die Viskosität bei Maschinen- und Eisenbahnölen bei 20 und 50° bezw. bei Zylinderölen auch bei 100°.[1])

„Um zufällige grobe Verunreinigungen der Öle zu entfernen, gießt man sie vorher durch ein Sieb von $^1/_3$ mm Maschenweite. Sehr dicke Öle sind hierfür schwach zu erwärmen. Über den Rückstandsbefund ist ein Vermerk in das Prüfungsergebnis aufzunehmen. . . . Wasserhaltige Öle sind vor den Versuchen entweder durch Schütteln mit Chlorcalcium und

---

Titel „Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen" gemachten Vorschläge. Die diesen entnommenen Vorschriften sind im nachfolgenden in Anführungszeichen gesetzt.

Ebenso sind vom „Schmiermaterial-Komitee im niederösterreichischen Gewerbeverein in Wien" in den Jahren 1900 und 1901 „Vorschriften für die einheitliche Prüfung von Mineralschmierölen", sowie Durchführungserläuterungen dazu herausgegeben (vergl. Österr. Chem.-Ztg. 1901, **4**, 202 und 1902, **5**, 2).

[1]) Bei höheren Temperaturen (150—200°) sind nach D. Holde mit dem Englerschen Apparat für Zylinderöle meßbare Unterschiede von praktischer Bedeutung kaum mehr vorhanden.

Filtrieren durch ein trockenes Filter oder durch vorsichtiges Erwärmen auf 110° in offener Schale bis zum ruhigen Fließen zu entwässern. Mit dem entwässerten Öle ist eine Kontrollbestimmung auszuführen."

Das Englersche Viskosimeter (Fig. 348) besteht aus der mittels Deckel A' zu schließenden Kapsel A, deren Form und Größenverhältnisse aus der Abbildung zu ersehen sind. Die Mitte des konisch verlaufenden Bodens mündet in ein 3 mm weites und 20 mm langes Ausflußrohr a, welches aus Messing angefertigt ist. Dasselbe kann mit dem gut eingepaßten Ventilstift b verschlossen und geöffnet werden. 24 mm über dem trichterförmigen Boden trägt die Kapsel 4 Stifte c, die zum Abmessen des Öles dienen, indem der Innenkasten, bis hier gefüllt, 240 ccm faßt. Durch eine Öffnung des Deckels wird das Thermometer in das zu prüfende Öl eingesenkt.

Der ganze Apparat ist von einem oben offenen Messingmantel B umgeben, welcher für gewöhnlich mit Wasser und bei Viskositätsbestimmungen für höhere Temperatur mit Paraffinöl angefüllt wird.

Ein Dreifuß dient als Träger des Apparates. Der beigegebene Meßkolben, welcher die Marken 200 und 240 ccm trägt, muß genau unter die Ausflußöffnung des Apparates gestellt werden, so daß das ausfließende Öl nicht die Wandungen des Halses streift.

Zur Eichung des Apparates, d. h. zur Bestimmung der Zeit, welche zum Ausfluß von 200 ccm Wasser erforderlich ist, wird Wasser von 20° in den Innenkasten genau bis zu den Markenstiften c gegeben, wozu 240 ccm erforderlich sind. Auch der Raum zwischen dem Innenkasten A und dem Mantel B wird mit Wasser[1]) von derselben Temperatur gefüllt, alsdann der Stopfen geöffnet und nun mittels einer Sekundenuhr oder besser eines Chronoskops die Zeit bestimmt, in der ein untergestellter 200 ccm-Kolben gefüllt ist. Die Ausflußzeit soll bei richtig gebauten Apparaten 50—52 Sekunden betragen.

Die Bestimmung der Zähflüssigkeit eines Öles wird, nachdem der Apparat vollkommen gereinigt und trocken ist, wie vorhin beschrieben, mit 240 ccm (bezw. bis zu den Markenstiften) des auf die erforderliche Versuchstemperatur (20°, 50° usw.) erwärmten Öles vorgenommen. Durch Division der Auslaufzeit von 200 ccm Wasser in die Auslaufzeit von 200 ccm Öl findet man den Viskositätsgrad nach Engler für das betreffende Öl.

Es ist selbstverständlich genau darauf zu achten, daß der Apparat stets rein und trocken verwendet wird und die Temperaturen möglichst genau innegehalten werden. Die zulässigen Temperaturschwankungen betragen nach D. Holde 0,05—0,15° für 20°, 0,2° für 30°, 0,4° für 40°, 0,6° für 50° usw. Bei Versuchen, die bei höheren Temperaturen ausgeführt werden, ist die Volumenzusammenziehung des ausgelaufenen Öles zu berücksichtigen. Nach D. Holde dehnen sich 240 ccm Öl für je 10° Erwärmung um 1,7 ccm aus. Man bringt alsdann eine Korrektur an, welche auf je 5 Minuten Ausflußzeit für 1 ccm Auffüllungsfehler + 1 Sekunde beträgt.

Im Handel unterscheidet man hinsichtlich der Viskosität zwischen Spindelölen (für leichte Belastung und große Geschwindigkeit) mit einer Viskosität unter 10 Englerschen Graden bei 20° und zwischen Maschinenölen (für schwere Belastung) mit einer Viskosität über 10 Englerschen Graden. Über die Viskosität anderer Schmieröle und die von der preußischen Eisenbahn-Verwaltung an Wagen- und Lokomotivöle gestellten Anforderungen vergl. S. 941.

Zur mechanischen Prüfung der Öle hinsichtlich ihres Reibungskoeffizienten dienen die sog. Ölprobiermaschinen, bezüglich deren Einrichtung auf die Literatur verwiesen sei, insbesondere auf D. Holdes „Untersuchung der Mineralöle und Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel" (Berlin bei Julius Springer, II. Aufl., 1905).

3. Untersuchung des Verhaltens der Schmieröle in der Kälte (Bestimmung des „Kältepunktes"). Das Verhalten der Schmieröle in der Kälte, insbesondere die Bestimmung der Temperatur, bei der die Öle zu erstarren beginnen (des Kälte-

[1]) Bei Viskositätsbestimmungen über 50° verwendet man als Heizflüssigkeit Paraffinöl.

punktes), ist für manche Verwendungszwecke von großer Bedeutung. Der Kältepunkt ist bei den fetten Ölen abhängig von dem Gehalt an den verschiedenen Glyzeriden und bei den Mineralölen von ihrem Gehalt an Paraffin.

Für die meisten praktischen Zwecke genügt das Reagensglas-Verfahren, für die Beurteilung der dunkelen Eisenbahnöle dagegen ist die Prüfung des Fließvermögens in der Kälte nach dem U-Rohr-Verfahren vorgeschrieben.

a) Reagensrohr-Verfahren zur Bestimmung des Kältepunktes. Hofmeister[1]) empfiehlt folgendes Verfahren: Das Öl wird in ein Reagensglas von 15 mm Weite bis zu einer etwa 30 mm über dem Boden befindlichen ringförmigen, mit weißer Farbe ausgelegten Strichmarke eingefüllt. Diese Gläser werden zu 8 bis 9 in ein Gestell (Fig. 349) eingesetzt, welches in die Salzlösung im Gefäß a aus vernickeltem Zinkblech eingestellt wird (Fig. 350). Der Ständer c trägt an dem Rohr d

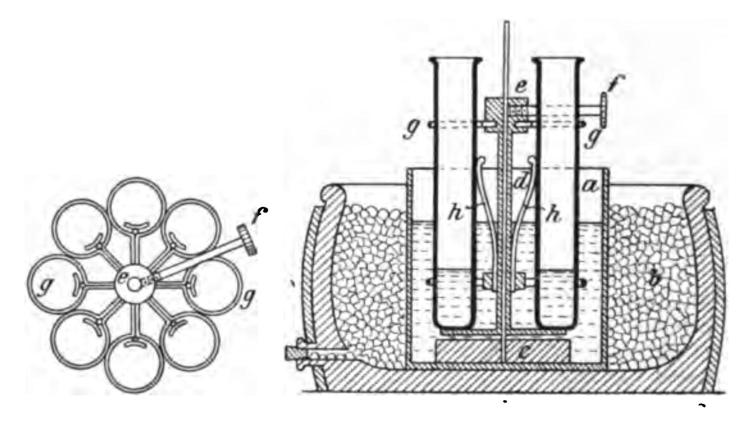


Fig. 349. Fig. 350.
Gefrierpunkt-Bestimmungsapparat nach Hofmeister.

eine Scheibe, auf welche die Gläser aufgesetzt werden; ferner zwei Ringreifen g, welche sie halten, Federn h zum Andrücken für jedes Gläschen und in dem dicken Teile e die Klemmschraube f. Das Gefäß a steht in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz[2]) in dem irdenen Gefäß b.

Als Salzlösungen zum Füllen des Gefäßes a dienen solche, welche enthalten:

Gefrierpunkt	Salz in 100 ccm	Gefrierpunkt	Salz in 100 ccm
0°	—	— 8,7°	35 g Chlorbaryum
— 3°	13 g Kaliumnitrat	— 10°[3])	22,5 g Chlorkalium
— 4°[3])	desgl. + 2 g Chlornatrium	— 14°[3])	20 g Chlorammonium
— 5°	desgl. + 3,3 g Chlornatrium	— 15,4°	25 g Chlorammonium

Diese Lösungen behalten so lange die Temperatur ihres Gefrierpunktes, als einerseits noch feste Bestandteile in der Lösung enthalten sind und andererseits noch nicht die

[1]) Mitteil. techn. Versuchsanstalten, Berlin 1889, 24; vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin bei Julius Springer, 4. Aufl., 1905, 130.

[2]) Als Kältemischungen zur Erzielung niedriger Temperaturen können auch dienen: Eine Mischung von entweder 1 Teil Kochsalz und 2 Teilen Schnee oder zerstoßenem Eis, wodurch eine Temperatur von — 20° erzielt wird, oder eine Mischung von 1 Teil Chlorammonium, 2 Teilen Kochsalz und 5 Teilen Eis (— 30°), oder eine Mischung von 5 Teilen Kochsalz, 5 Teilen Ammoniumnitrat und 12 Teilen Eis (— 40°).

[3]) Nach D. Holde.

ganze Masse erstarrt ist. Man entspricht diesen Bedingungen durch zeitweises Herausnehmen der Lösungen aus der Kältemischung. Wenn die Salzlösungen beim Gefrieren diese Eigenschaft zeigen sollen, so muß man nach Annäherung an den Gefrierpunkt der Lösung ein Stückchen Eis und ein Stückchen des betr. Salzes in die Lösung hineinwerfen.

Die Probe bleibt 1—2 Stunden in der Lösung, worauf bei kurzem Herausnehmen und Neigen des Reagensglases festgestellt wird, ob noch eine Änderung des Flüssigkeitsspiegels eintritt. Die Temperatur, bei welcher ein Öl nicht mehr fließt, ist sein „Kältepunkt". Ist dieser erreicht, so senkt man, nachdem das Rohr sofort in die kalte Lösung zurückversetzt ist, einen Glasstab ein und prüft nach $^1/_4$ Stunde, ob dieser noch leicht beweglich ist und sich aus dem Öl herausziehen läßt — „dünnsalbiges" Öl — oder ob sich der Glasstab nur schwer bewegen läßt und das Glas beim Herausziehen mitgehoben wird — „dicksalbiges" Öl.

Zur näheren Bezeichnung der Konsistenz dienen die Bezeichnungen: „schwerfließend, fadenziehend, dünnsalbig, dicksalbig, schmalzartig, butterartig, talgartig".

Um nicht alle obigen Kältelösungen der Reihe nach ausprobieren zu müssen, empfiehlt es sich nach D. Holde, zu einem Vorversuch ein Reagensglas mit einer 7—8 cm hohen Schicht Öl zu beschicken, ein Thermometer in dem Glase so zu befestigen, daß die Quecksilberkugel in der Mitte des Öles steht, das Reagensrohr in eine Mischung von Eis und Kochsalz zu bringen und bei zeitweisem kurzem Herausnehmen aus dieser das Öl auf Konsistenz und sonstige Beschaffenheit (z. B. Beginn der ersten Ausscheidungen) zu prüfen.

b) Bestimmung des Fließvermögens in der Kälte nach dem U-Rohr-Verfahren von D. Holde. Bezüglich der Ausführung dieser Bestimmung sei auf Holdes „Untersuchung der Mineralöle und Fette usw." (Berlin bei Julius Springer, 1905) S. 132 verwiesen; der dazu erforderliche Apparat ist zu beziehen von der Firma G. A. Schultze in Berlin, Köpenickerstraße 128.

Der Kältepunkt der Öle ist wesentlich von ihrer vorhergegangenen Behandlung abhängig; durch Erhitzen der Öle kann der Kältepunkt verschoben werden; ferner können auch Veränderungen nach wiederholtem Proben und Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur auftreten; es können daher auch dieselben Öle bei der Prüfung zu verschiedener Zeit ganz verschiedene Kältepunkte zeigen. Man prüft daher stets 2 unerhitzte und 2 im Proberöhrchen 10 Minuten im Wasserbade bei 50° erhitzte Proben. Bei dem im erhitzten Zustande geprüften Öle ist die Prüfung zu wiederholen, wenn das Öl bei der ersten Prüfung genügt hat.

Zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen wird das Öl bei Zimmerwärme durch ein Sieb von $^1/_3$ mm Maschenweite gegossen.

4. Bestimmung des Flammpunktes, des Brennpunktes und der Verdampfungsmenge.

a) **Flammpunkt.** „Die Festsetzung einer Mindestgrenze für den Flammpunkt ist für Eisenbahnöle, Maschinenöle, Zylinderöle usw. erwünscht, um das Schmieröl in einfacher Weise als frei von leichtflüchtigen Ölen und als nicht feuergefährlich zu kennzeichnen, ferner zum Nachweise, daß es sich um ein und dasselbe Öl handelt, und weil der Flammpunkt bis zu einem gewissen Grade mit wesentlichen Eigenschaften der Öle zusammenhängt. Die Höhe dieser Grenzen ist für die verschiedenen Sorten von Ölen nach Maßgabe der besonderen Betriebsbedürfnisse festzusetzen."

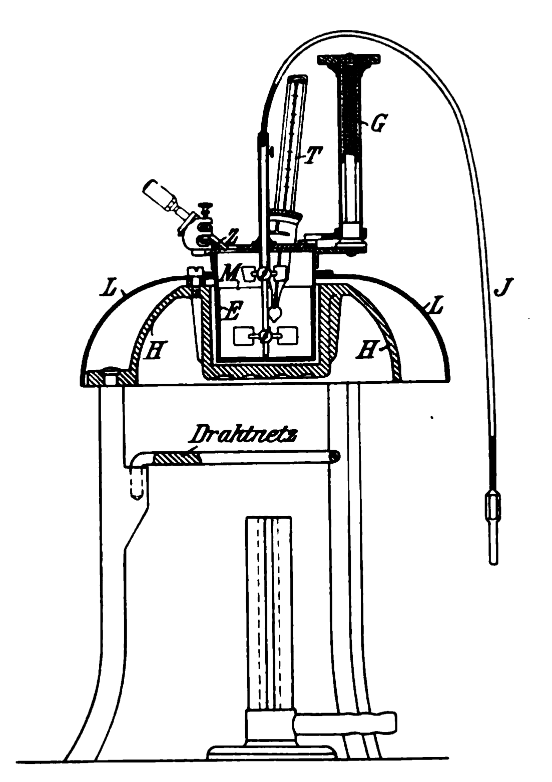
„In allen Fällen, in denen es sich um Erzielung möglichst großer Genauigkeit handelt, ist die Pensky-Martenssche Vorrichtung, in anderen Fällen auch der offene Tiegel zu benutzen. Mit dem Ergebnis ist jedesmal anzugeben, welche Vorrichtung benutzt worden ist."

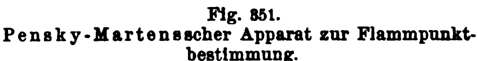
α) Der Pensky-Martenssche Apparat.[1]) Von einer eingehenderen Beschreibung des nachstehend (Fig. 351) abgebildeten Apparates sehen wir hier ab,

[1]) Der Apparat wird von der Firma Sommer und Runge in Berlin SW. 48, Wilhelmstraße 122, angefertigt.

da demselben eine eingehende Beschreibung beigefügt zu werden pflegt. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt man nach D. Holde in folgender Weise:

Die Ölprobe wird in das Gefäß, das in dem Eisenkörper H mit dem Messingmantel L ruht, bis zur Marke M aufgefüllt und durch den Dreibrenner erhitzt. Sobald das Öl etwa die Temperatur 100° erreicht hat, wird es beständig mit dem Handrührer J bewegt und von 120° an wird unter fortgesetzter Bewegung des Rührers das Zündflämmchen Z durch Drehung des Griffes G von 2° zu 2° und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu




Fig. 851.
Pensky-Martensscher Apparat zur Flammpunktbestimmung.

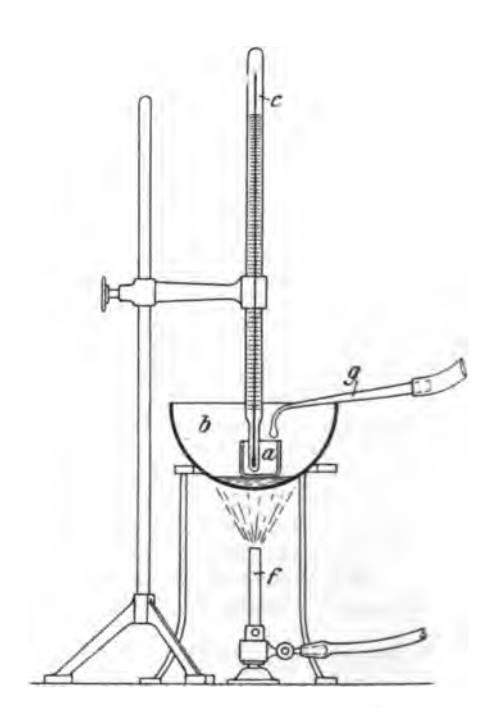


Fig. 852.
„Offener Tiegel" zur Flammpunktbestimmung.

Grad so lange in den Dampfraum des Gefäßes E getaucht, bis ein deutliches Aufflammen der Dämpfe in dem Dampfraum eintritt. Die hierbei am Thermometer T abgelesene Temperatur, bei welcher die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden zu berücksichtigen ist, bezeichnet den „Flammpunkt" des Öles.

Die Temperatur darf während der Erhitzung auf 120° noch 6—10°, von 20° unterhalb des Flammpunktes an nur 4—6° in der Minute steigen. Bei Doppelbestimmungen betragen die Differenzen meist nicht über 3°. Öle, welche schon einmal zum Versuche benutzt worden sind, sind für die Wiederholung der Probe unter Umständen nicht mehr geeignet. Bei der Prüfung der Thermometer senkt man diese bis zur Hülse in das Temperaturbad ein und ermittelt so die Korrektur für den herausragenden Faden und den etwaigen Fehler des Thermometers.

β) Die **Prüfung im offenen Tiegel** (Fig. 352) wird nach den Vorschriften der preußischen Staatsbahnen in folgender Weise vorgenommen:

Das Öl wird in einen zylindrischen, glasierten Porzellantiegel a von 4 cm Höhe und 4 cm lichter Weite bis auf 1 cm vom Rande gefüllt und der Tiegel in eine halbkugelförmige Blechschale b von 18 cm Durchmesser gestellt, in welcher sich eine Sandlage von 1,5 cm Höhe befindet. Der Tiegel wird auf den Sand gestellt. Nachdem ein Thermometer c so in das Öl eingehängt ist, daß die Quecksilberkugel ganz von Öl umgeben wird, fängt man an, mit dem Bunsen-Brenner zu erwärmen, und verfolgt die Temperatur-Steigerung, indem man von 100° an nur langsam mit der Erhitzung vorangeht.

Von 100° oder von 120° an prüft man von 5 zu 5° und von 145° an von Grad zu Grad mit einer etwa 10 mm langen Zündflamme das Öl auf entzündbare Gase, indem man die Zündflamme jedesmal 4 Sekunden über dem Tiegel hält und von den entwickelten Dämpfen bestreichen läßt. Hierbei läßt man das Zündrohr g so über den Rand der Blechschale gleiten, daß die Flamme langsam und gleichmäßig in wagerechter Richtung über den Rand geführt und die vertikalstehende Flamme 2—3 mm von der Oberfläche entfernt bleibt[1]). Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis bei Annäherung des Flämmchens ein vorübergehendes Aufflammen über der Öloberfläche oder eine durch einen schwachen Schall wahrnehmbare Verpuffung eintritt.

b) **Brennpunkt.** Hierunter versteht man die Temperatur, bei der bei vorübergehender Annäherung einer Flamme ein ruhiges Fortbrennen an der Oberfläche des Öles stattfindet. „Die Bestimmung des Brennpunktes ist im allgemeinen bei Schmierölen neben der Flammpunktbestimmung entbehrlich. Jedoch empfiehlt es sich, in besonderen Fällen, z. B. bei auffallend niedrigem Flammpunkt und bei Fragen der Feuergefährlichkeit, auch den Brennpunkt zu bestimmen." Man schließt die Bestimmung des Brennpunktes an die des Flammpunktes im offenen Tiegel an (vergl. oben unter a *β*).

„Die **Bestimmung** erfolgt in offenen, 4 cm weiten und 4 cm hohen Porzellantiegeln auf flacher Sandbadschale. Die Tiegel sind zur Hälfte in Sand einzubetten. Das Erhitzen soll stetig erfolgen und die Temperatursteigerung soll etwa 4° in der Minute, im äußersten Falle 6° in der Minute betragen."

c) **Verdampfungsmenge.** „Die Bestimmung der Verdampfungsmenge beim Erhitzen der Öle im offenen Gefäß (Porzellantiegel) ist nur ausnahmsweise erforderlich, nämlich um in besonderen Fällen die Verdampfbarkeit von solchen Ölen zu vergleichen, welche bei Heißdampf- und Hochdruckmaschinen zu hocherhitzten Ölbädern und dergleichen Verwendung finden."

„Die Bestimmung soll in 4 cm weiten und 4 cm hohen Porzellantiegeln erfolgen. Die Tiegel sollen im Sandbad, zur Hälfte in dieses eingehüllt, auf die in Frage kommende Temperatur erhitzt werden. Zu den Versuchen ist stets ein Vergleichsöl heranzuziehen und die Erhitzung ist bei den Vergleichsversuchen gleich schnell (20 oder 30 Minuten) zu bewirken. Es sind stets 2 Versuche auszuführen, aus deren Ergebnissen das Mittel zu nehmen ist."

D. Holde[2]) hat für die Bestimmung der Verdampfbarkeit besondere Apparate herstellen lassen[3]), auf die hier verwiesen sei.

---

[1]) Eine stets gleichartige Annäherung der Flamme wird durch den Apparat mit mechanischer Flammenführung von Marcusson erreicht, der von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf" in Berlin hergestellt wird.

[2]) Mitteil. techn. Versuchsanstalten. Berlin 1902, 67.

[3]) Die Apparate werden von der Firma Paul Altmann in Berlin NW., Louisenstraße 47, geliefert.

5. Bestimmung des Säuregehaltes. a) Bei hellen Ölen werden 10 g in einem neutralen[1]) Gemisch von 50 ccm Alkohol und 25 ccm Äther gelöst und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit alkoholischer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert.

Die gefundenen Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechen bei Anwendung von 10 g Öl direkt den (Burstyn'schen) „Säuregraden" (= „Säurezahlen"). In der Mineralölindustrie ist es bislang üblich, den Säuregehalt der Öle auf Schwefelsäureanhydrid (1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge = 0,0040 g SO_3) umzurechnen; bei fetten Ölen dagegen berechnet man den Säuregehalt meist auf Ölsäure (1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge = 0,0282 g Ölsäure).

b) Bei dunkelen Ölen[2]) durchschüttelt man 20 ccm Öl in einem Zylinder mit Glasstopfen kräftig mit 40 ccm neutralem absolutem Alkohol, läßt absitzen und verwendet von der alkoholischen Flüssigkeit 20 ccm zur Titration nach a. Der gefundene Wert wird durch Division durch das spezifische Gewicht des Öles auf Gewichtsprozente umgerechnet.

Beträgt der Säuregehalt mehr als 0,03 % SO_3, so muß man die Ausschüttelung nach dem Abgießen des im Zylinder verbliebenen Alkoholrestes noch mehrmals mit 40 ccm Alkohol wiederholen und die gefundenen Werte zu dem ersten addieren. Nach D. Holde kann man sich jedoch mit genügender Genauigkeit die folgenden Ausschüttelungen ersparen, wenn man folgende Korrektur für die 2. und 3. Ausschüttelung in Rechnung setzt:

Erste Ausschüttelung (% SO_3)	0,015—0,025	—0,033	—0,069	—0,089	—0,099	—0,115	—0,145 %
Korrektur	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035 %.

c) Mineralsäuren, als welche wohl nur Schwefelsäure in Frage kommt, weist man in einem Öle dadurch nach, daß man 100 g Öl nach dem Erwärmen mit 100 ccm Wasser gehörig durchschüttelt, nach Trennung der Flüssigkeit einen Teil der wässerigen Schicht klar filtriert und diesen mit einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Methylorange (Tropaeolin 00) versetzt. Bei der geringsten Spur freier Mineralsäure färbt sich das mit dem Öl geschüttelte Wasser deutlich rosa, während freie Fettsäuren auf die ursprünglich goldgelbe Färbung gar nicht verändernd einwirken.

Nach D. Holde enthalten helle raffinierte Mineralöle keine oder nur Spuren (bis 0,03 % SO_3) von freier Säure, dagegen steigt der Säuregehalt in dunklen Ölen bis 0,3 % SO_3 oder, wenn Abfallöle mit verarbeitet sind, auch bis 0,5 % SO_3. In der Regel beträgt aber auch bei dunklen Ölen der Säuregehalt nicht mehr als 0,15 % SO_3.

Öle, welche weniger als 0,01 % SO_3 entsprechende Säuremengen enthalten, werden als „säurefrei" bezeichnet.

6. Bestimmung des Asphaltgehaltes. „Die Bestimmung der Löslichkeit heller Mineralöle in Benzin und Benzol ist im allgemeinen entbehrlich; nur wenn Trübungen zweifelhafter Beschaffenheit vorliegen, wird eine solche Prüfung nötig."

„Dunkle Öle sollen in Benzol völlig löslich sein."

„Zur Ermittelung des Asphaltgehaltes dient die Bestimmung der Löslichkeit in reinem Petroleumbenzin. Das Benzin soll das spezifische Gewicht 0,69 bis 0,71 bei + 15° und die äußersten Siedegrenzen 65° und 95° C. haben. Die Auf-

---

[1]) Ist das Gemisch nicht neutral, so wird es vorher unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit der alkoholischen $^1/_{10}$ N.-Natronlauge neutralisiert.

[2]) De Negri und Fabris haben für die Titration dunkeler Fette die Anwendung von Alkaliblau 6b von Meister, Lucius und Brüning empfohlen, das in saurer Lösung blau, in alkalischer rot ist. Wenn die Anwendung dieses Indikators möglich ist, kann die Titration der Säure auch bei dunkelen Fetten nach dem Verfahren unter a erfolgen.

lösung soll für qualitative Versuche im Reagensglase von 15—20 mm Weite im Verhältnis von 1 Raumteil Öl zu 40 Raumteilen Benzin erfolgen. Nach 24-stündigem Stehen unter Ausschluß direkten Sonnenlichtes soll beobachtet werden, ob sich ein Niederschlag gebildet hat. Bei positivem Ausfall der qualitativen Probe wird die quantitative Bestimmung mit 5 g Öl unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der qualitativen Probe ausgeführt."

„In den Ölen nicht gelöste Asphaltstoffe dürfen im allgemeinen nicht zugegen sein. Die Gegenwart solcher Stoffe kann durch Bestimmung des Asphaltgehaltes im filtrierten und nicht filtrierten Öl ermittelt werden."

„Die Festsetzung der Grenzzahlen für den Asphaltgehalt ist den Verbrauchszwecken anzupassen."

7. Bestimmung des Gehaltes an leichten Ölen und Paraffin.

a) Die Destillationsprobe. „Die Destillationsprobe ist bei der technischen Prüfung der Schmieröle nur dann vorzunehmen, wenn bei auffällig niedrigem Flammpunkt der Verdacht auf Gegenwart leichter Öle vorliegt und deren Kennzeichnung erforderlich ist. Die Destillationsprobe ist bei zolltechnischen Prüfungen zur Klassifizierung des zu prüfenden Materiales anzuwenden (s. Centralbl. für das Deutsche Reich 1898, S. 279)." Die Erhitzung des Öles soll nicht über 320° hinausgehen.

Für die zolltechnischen Prüfungen ist ein besonderer Destillierapparat[1]) aus Metall vorgeschrieben. Aus dem vernickelten Metallkesselchen dieses Apparates werden 100 ccm Öl (Rohbenzin, Rohpetroleum, Mineralöl usw.) in der Weise destilliert, daß die Temperatur von 120—150° etwa 4° und von da bis 320° 8 bis 10° in der Minute steigt; bei 320° wird die Destillation unterbrochen.

Bei der zolltechnischen Prüfung sind für Deutschland nach dem Erlaß des Bundesrats (1898) folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Als Benzin, Ligroin und Petroleumäther sind nur leichte Mineralöle zu behandeln, d. h. Öle, welche bei der Destillation mindestens 90 Volumprozent unter 150° siedende Teile ergeben.
2. Als Schmieröle sind diejenigen Mineralöle zu verzollen, welche einen Siedepunkt von mehr als 300° haben.
3. Dem Zollsatze von Schmieröl unterliegt ferner Mineralöl mit einer 0,830 überschreitenden Dichtigkeit, wenn bei der fraktionierten Destillation desselben bis 300° weniger als 70 Volumprozent Öl übergehen. Jedoch wird Rohpetroleum (rohes Mineralöl, welches einer Destillation behufs Sonderung der Bestandteile noch nicht unterlegen hat), auch wenn es die vorstehend angegebenen Merkmale der Schmieröle zeigt, nur dann als Schmieröl verzollt, wenn es einen höheren Entflammungspunkt als 50° Abel zeigt, oder ein höheres spezifisches Gewicht als 0,885 bei 15° besitzt, oder bei der fraktionierten Destillation im Englerschen Apparat von 150° an bis zu 320° weniger als 40 Volumprozent Öl übergehen läßt, oder einen höheren Paraffingehalt als 8 Gewichtsprozent ergibt.

b) Bestimmung des Paraffingehaltes. „Die Bestimmnng des Paraffingehaltes kann im allgemeinen bei Schmierölprüfungen entbehrt werden. In besonderen Fällen, z. B. bei Prüfung der Herkunft von Ölen, in Streitfällen usw. kann das Alkohol-Äther-Verfahren von Holde zur Paraffinbestimmung benutzt werden." Über die Ausführung dieses Verfahrens, welches auch für die zollamtliche Untersuchung des Rohpetroleums vorgeschrieben ist, vergl. D. Holdes Untersuchung der Mineralöle und Fette. Berlin bei Julius Springer, 1905, 2. Aufl., 21 (1. Aufl., 182).

[1]) Der Apparat (Preis 180 M.) wird von der Firma Sommer & Runge in Berlin SW. 48, Wilhelmstraße 122, angefertigt.

8. Bestimmung von Wasser und Asche.

a) Bestimmung des Wassers. In hellfarbigen Ölen gibt sich ein Wassergehalt durch die emulsionsartige Trübung nach dem Schütteln kund. Nach D. Holde kann man auch das Öl mit einer Messerspitze voll entwässertem Kupfersulfat erwärmen. Schon Spuren von Wasser geben sich durch Grün- bis Blaufärbung des Kupfersalzes zu erkennen.

„Der Wassergehalt der Öle ist nur dann quantitativ zu bestimmen, wenn die qualitative Probe einen merklichen Wassergehalt erkennen ließ. Bei Ölen, die unter 240° C. im Pensky-Apparat entflammen, erfolgt die Bestimmung so, daß die Gewichtsverluste gewogener, etwa gleichgroßer Mengen (je 10—15 g) des ursprünglichen und des entwässerten Öles beim Erhitzen in Glasschalen auf dem kochenden Wasserbade bis zum Verschwinden jeglicher Schaumbildung bestimmt werden. Aus dem Unterschiede der Gewichtsverluste beider Proben ist der Gehalt an Wasser im ursprünglichen Öl zu berechnen. Die Entwässerung des Öles vor dem Erhitzen geschieht durch Schütteln des schwach erhitzten Öles im Erlenmeyer-Kolben mit Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren auf trockenem Filter."

b) Bestimmung der Asche. Wenn das Öl in Benzin oder Benzol vollkommen löslich ist, ist eine Bestimmung des Aschengehaltes überflüssig. Zur Bestimmung des Aschengehaltes verfährt man nach D. Holde folgendermaßen:

20—30 g Öl werden in einem Porzellantiegel abgewogen; darauf senkt man in denselben ein als Docht dienendes zusammengerolltes aschenfreies Filter[1]), läßt dieses sich voll Öl saugen und zündet es darauf an. Wenn das Öl vollkommen heruntergebrannt ist (nach 3—4 Stunden), wird der Rückstand vollständig verascht.

Bei dunklen asphalthaltigen Ölen ist dieses Verfahren nicht anwendbar, da das Filter sehr bald verkohlt und die Flamme erlischt. Bei diesen wird der Tiegel mit dem Öl mit kleiner Flamme so lange vorsichtig erhitzt, bis es bei der Annäherung einer Flamme an die Oberfläche von selbst weiter brennt. Die Erhitzung wird mit kleiner Flamme so lange fortgesetzt, bis die flüssigen Teile des Öles verbrannt sind; alsdann wird der Tiegelinhalt mit starker Flamme unter teilweiser Bedeckung des Tiegels mit dem Porzellandeckel bis zum Verschwinden der Kohle geglüht.

Gut raffinierte Maschinenöle dürfen höchstens 0,01 %, Zylinderöle höchstens 0,1 % Asche enthalten. Ein etwaiger höherer Aschengehalt kann nach den bekannten analytischen Verfahren auf seine Bestandteile untersucht werden.

9. Analytische Konstanten der Schmieröle und ihrer Verfälschungsmittel. Die analytischen Konstanten der meisten als Schmieröle dienenden Öle und Fette sind bereits in den Tabellen S. 542—545 aufgeführt. Die wichtigsten dieser Werte seien hier unter Zufügung einiger weiteren Öle nochmals übersichtlich zusammengestellt:

(Siehe Tabelle S. 951.)

10. Nachweis von Harz und Harzöl im Mineralöl. „Zur Prüfung auf Harzöl wird eine kleine Probe des Öles (5 ccm) stark mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,62 geschüttelt. Wenn nach Trennung der Schichten eine Gelb- bis Braunfärbung, nicht aber die dem Harzöl eigentümliche Rotfärbung der Säureschicht eintritt, ist das Öl harzölfrei. Bei eingetretener roter oder zweifelhafter dunkler Färbung der Säure ist das Öl nach den bekannten quantitativen Verfahren (Storch-

[1]) Das Filter wird zweckmäßig durch einen Platindraht mit Schlinge, der quer über den Tiegel gelegt wird, festgehalten.

sche Extraktion mit 96 %-igem Alkohol, Polarisation usw.) näher auf den Gehalt an Harzöl zu prüfen. Das hohe spezifische Gewicht des Harzöles (über 0,970 bei 15°) und seine große oder vollständige Löslichkeit in absolutem Alkohol lassen das Öl leicht im Mineralöl erkennen."

Nach D. Holde enthalten helle Mineralöle nicht mehr als 0,6 %, dunkle nicht mehr als 1 % natürliche alkohollösliche Harze; schlecht raffinierte Öle können bis zu 3,5 % enthalten.

No.	Nähere Bezeichnung	Spezifisches Gewicht bei 15°	Refraktion bei 25°	Polarisation im 100 mm-Rohr (Kreisgrade)	Verseifungszahl	Jodzahl	Gehalt an Unverseifbarem %
1.	Knochen- und Klauenöle	0,914—0,916	(1,4672 bis 1,4707 bei 18°)	—	191—203	44—75	—
2.	Trane (Dorschlebertran u. Robbentran)	0,916—0,941	72,7—75,0	—	171—206	123—181	0,4—7,8 (?)
3.	Wollschweißfett (roh) . .	0,941—0,945	—	—	78—109	20—21	38,7—44,0
4.	Olivenöl	0,914—0,920	62,0—62,8	— 0,07 bis + Spur	185—196	74—94	0,5—1,4
5.	Rüböl	0,911—0,918	68,0 Brechungsexponent (Abbe) bei 40°	— 0,04 bis — 0,23°	168—179	94—106	0,5—1,0
6.	Rizinusöl	0,961—0,974	1,475—1,480	+ 6,41°	176—183	82—85	0,3—0,4
7.	Mineralöle	0,850—0,932	1,490—1,507	0 bis + 3.1°	0	unter 14	100
8.	Paraffin	0,869—0,943	—	0	0	2—3	100
9.	Ceresin	0,918—0,922	—	0	0	0—0,6	100
10.	Fichtenharz	1,045—1,075	—	—	147—192	55—185	5—15
11.	Harzöl	0,960—1,000	1,535—1,550	+ 30 bis + 40°	—	43—48	69—95

a) Polarimetrische Prüfung. Die Mineralöle sind im allgemeinen optisch inaktiv, doch kommen auch Öle mit schwacher Rechtsdrehung (bis + 1,2° im 100 mm-Rohr und vereinzelt bis + 3,1°) vor. Die Drehung ist nach D. Holde im allgemeinen um so höher, je höher der Siedepunkt liegt. Dagegen zeigen die Harzöle im 100 mm-Rohr eine Rechtsdrehung von 30—40°. Von fetten Ölen, die als Schmiermittel in Frage kommen, zeigt nur das Rizinusöl eine starke Rechtsdrehung, während die übrigen nur eine schwache Rechts- oder Linksdrehung zeigen; hierüber vergl. S. 525.

b) Refraktometrische Prüfung. Gegenüber den Mineralölen zeichnet sich das Harzöl durch einen auffallend hohen, Olivenöl, Rüböl und Klauenfette durch einen niedrigen Brechungskoeffizienten aus. Über die Höhe der Brechungskoeffizienten, die mittels des Abbeschen Refraktometers bestimmt werden, vergl. die vorstehende Tabelle. Das Butter-Refraktometer (vergl. S. 521) kann zur Untersuchung der Mineralöle ebenfalls verwendet werden, doch muß die Prüfung bei höherer Temperatur erfolgen, da bei der üblichen Temperatur von 25 bezw. 40° die Skala des Refraktometers, welche nur bis zum Brechungskoeffizienten 1,4895 geht, nicht ausreicht.

c) Jodzahl, Säurezahl und Verseifungszahl. Bei Abwesenheit von fetten Ölen geben sich Harz und Harzöl in Mineralölen durch erhöhte Jodzahl, sowie Harz auch durch erhöhte Säurezahlen (130—180) bezw. Verseifungszahlen

(147—192) zu erkennen (S. 935 u. 951). J. Lewkowitsch[1]) fand auch in technischen Harzölen noch 5—31 % Harzsäuren.

d) Liebermann-Storchsche Reaktion. Harz und Harzöl geben die Liebermann-Storchsche Reaktion, die in folgender Weise[1]) ausgeführt wird: Je 1—2 ccm Öl und Essigsäureanhydrid werden unter leichtem Erwärmen kräftig durchgeschüttelt; nach dem Absitzen zieht man das Essigsäureanhydrid mittels einer fein ausgezogenen Pipette ab und versetzt es in einem Reagensglase mit einigen Tropfen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,53. Bei Gegenwart von Harz und Harzöl tritt Rotviolettfärbung auf, die jedoch nur kurze Zeit beständig ist. Diese Reaktion geben die natürlichen Harze der Mineralöle nicht — mit diesen entsteht eine gelblich-braune bis tief schmutzigbraune Färbung[2]) —, dagegen treten ähnliche Färbungen (Rosenrot bis Blau) bei Gegenwart von viel Cholesterin und Phytosterin auf (Liebermannsche Cholestol-Reaktion)[3]).

Zur Abscheidung von Harz werden nach D. Holde 8—10 ccm Öl im Reagensglase mit dem gleichen Volumen 70 %-igen Alkohols heiß geschüttelt. Nach dem Erkalten wird die alkoholische Lösung abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand, der bei Gegenwart von Harz eine harzartige — nicht ölige — Konsistenz hat, zeigt die Liebermann-Storchsche Reaktion in verstärktem Maße und gibt mit alkoholischer Natronlauge Harzseife.

e) Quantitative Bestimmung von Harz. Bei Abwesenheit von fetten Ölen und freien Fettsäuren wird das Öl mit alkoholischer Kalilauge gekocht und aus der Harzseifenlösung werden die Harzsäuren, die ungefähr der gleichen Menge Harz entsprechen, durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des Harzgehaltes bei Gegenwart von fetten Ölen dient das von D. Holde[2]) verbesserte Verfahren von Twitchell bezw. Gladding, auf das hier nur verwiesen werden kann.

f) Quantitative Bestimmung von Harzöl. Diese geschieht bei Abwesenheit von fetten Ölen und deren Fettsäuren nach dem Verfahren von Storch in folgender Weise[4]): 10 g Öl werden mit der 5-fachen Menge 96 %-igem Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene gekühlte Lösung wird, nachdem man das im Kolben zurückgebliebene Mineralöl mit wenig Alkohol von derselben Stärke gewaschen hat, in einen tarierten Erlenmeyer-Kolben gebracht und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand (A) wird gewogen und darauf mit der 10-fachen Menge Alkohol behandelt. Das in Lösung gegangene Harzöl (B) wird nach dem Verdunsten des Alkohols gewogen. Das darin noch gelöste Mineralöl berechnet sich wie folgt: Sind zum Ausziehen der 10 g Mineralöl a g und zum Lösen des ersten Rückstandes A im ganzen b g Alkohol verbraucht, so lösen a—b g Alkohol A—B g Mineralöl, also lösen b g Alkohol $\frac{A-B}{a-b} \times b$ g Mineralöl. Diese Menge ist von dem Gewichte b abzuziehen, um die Harzölmenge zu erhalten.

11. Nachweis und Bestimmung von fettem Öl in Mineralöl und von solchem in fetten Ölen. Hierfür werden die Öle mit alkoholischer Alkalilauge erhitzt (ver-

[1]) Vergl. J. Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1905, **1**, 417 und 418.

[2]) Vergl. D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. Berlin bei Julius Springer, 1905, 2. Aufl., 159.

[3]) Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. 1885, **18**, 1804.

[4]) Vergl. D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. Berlin bei Julius Springer, 2. Aufl., 1905, 181.

seift) und die verseifte Masse entweder eingetrocknet und mit Petroläther ausgezogen oder nach dem Verdünnen mit Wasser mit Petroläther ausgeschüttelt.

a) Ausziehen der eingetrockneten Seifen mit Lösungsmitteln. Nach Allen und Thomson verfährt man in folgender Weise: 10 g Öl werden in einer Porzellanschale von 13 cm Durchmesser mit 50 ccm 8%-iger alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren verseift, bis die Seifenlösung zu schäumen beginnt; darauf wird die Seife durch Zusatz von 15 ccm Alkohol in Lösung gebracht und die Lösung zur Überführung des Natronhydrats in Karbonat mit 5 g Natriumbikarbonat verrührt. Man setzt alsdann etwa 50 g geglühten Sand hinzu und trocknet unter häufigem Umrühren der Masse mit einem Glasstabe zuletzt im Wasserdampftrockenschranke vollkommen. Den Inhalt der Schale bringt man quantitativ in die Hülse eines Soxhletschen Extraktionsapparates und zieht das Mineralöl und die sonstigen unverseifbaren Stoffe vollkommen mit einem unter 80° siedenden Petroläther aus. Der Petroläther wird abdestilliert und der Rückstand gewogen.

b) Ausschüttelung der Seifenlösung mit Lösungsmitteln. Dieses Verfahren führt schneller als das unter a) aufgeführte Verfahren zum Ziele und gestattet außerdem auch noch eine weitere Untersuchung der verseiften Fettsäuren. Von den zahlreichen hierfür vorgeschlagenen Verfahren sei hier nur das von Morawski und Demski[1]) bezw. von Hönig und Spitz[2]) aufgeführt; man verfährt wie folgt: Etwa 10 g Fett werden mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge (100 g Kalihydrat in 70 ccm Wasser gelöst und mit Alkohol auf 1 l aufgefüllt) und mit 25 ccm Alkohol in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit aufgesetztem Kühler auf dem Wasserbade verseift, mit 50 ccm Wasser versetzt und bis zur klaren Lösung der Seife erwärmt. Nach dem Erkalten der Seifenlösung führt man diese in einen Scheidetrichter über, wäscht das Kölbchen mit etwa 10—20 ccm 50%-igem Alkohol, darauf mit 50 ccm unter 80° siedendem Petroläther nach und führt beide Flüssigkeiten ebenfalls in den Scheidetrichter über, dessen Inhalt man darauf einige Zeit kräftig schüttelt.

Nachdem sich die beiden Flüssigkeitsschichten vollständig getrennt haben, läßt man die Seifenlösung in das Verseifungskölbchen zurückfließen, wäscht die Petrolätherlösung zwei- bis dreimal mit je 10—15 ccm 50%-igem Alkohol aus und gibt die Waschwässer zu der alkoholischen Seifenlösung, die man darauf noch zweimal in derselben Weise mit Petroläther auszieht. Die Petrolätherlösungen werden alsdann nacheinander durch ein kleines trocknes Filter in ein tariertes Erlenmeyer-Kölbchen filtriert und das Filter noch mit einigen ccm Petroläther nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers und Trocknen des Rückstandes im Wasserdampftrockenschrank bringt man den unverseifbaren Rückstand (Mineralöl, Harzöl und sonstiges Unverseifbare) zur Wägung.

Ist der Rückstand flüssig,[3]) so können Mineralöle, Harzöle oder Teeröle vorliegen.

---

[1]) Dinglers Polytechn. Journ. 258, 39.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 565.

[3]) Sind die unverseifbaren Anteile dagegen fest, so wird eine genügende Menge derselben mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es können dann folgende 3 Fälle eintreten:

a) Die Substanz löst sich vollständig auf und bleibt auch nach dem Erkalten in Lösung: Fettalkohole.

b) Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf, erstarrt aber, vorausgesetzt, daß man nicht zu viel Essigsäureanhydrid verwendet hat, beim Erkalten zu einem Kristall-

Die alkoholische Seifenlösung kann zur Untersuchung der Art des verseiften Fettes dienen. Man entfernt aus ihr den Alkohol vollständig, löst die Seife in warmem Wasser, führt die Seifenlösung nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter über, setzt Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und darauf 50—100 ccm Äther hinzu, schüttelt gehörig durch, läßt die wässerige Flüssigkeit abfließen, wäscht die ätherische Fettsäurelösung mehrmals mit etwa 10 ccm Wasser bis zur neutralen Reaktion des letzteren aus, filtriert darauf die Ätherlösung durch ein trocknes Filter und destilliert den Äther ab. Der Rückstand, welcher aus den Fettsäuren des vorhanden gewesenen fetten Öles besteht, kann durch Bestimmung des Schmelzpunktes, der Refraktion, Polarisation, Säurezahl, Jodzahl usw. näher auf seine Natur untersucht werden (vergl. S. 516 ff.).

J. Marcusson[1]) hat zum Nachweise, ob in einer Mischung mit Mineralöl ein pflanzliches oder tierisches fettes Öl vorliegt, ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Abscheidung des in letzteren Ölen vorhandenen Cholesterins bezw. Phytosterins beruht.

12. Sonstige Untersuchungen. a) Zum Nachweise von Pflanzenölen in den als Schmieröle dienenden tierischen Ölen (Knochenöl, Trane) dient die Phytosterin- und Phytosterinacetat-Probe (vergl. S. 534 ff.).

Im übrigen sei bezüglich der Unterscheidung der verschiedenen fetten Öle, die als Schmieröl dienen, auf ihre analytischen Konstanten auf S. 542—545 und Tabelle S. 951 verwiesen; vergl. ferner über Olivenöl S. 582, Rüböl S. 587.

Rizinusöl ist gekennzeichnet durch seine verhältnismäßig starke Rechtsdrehung (vergl. S. 525), ferner dadurch, daß es in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol und Eisessig mischbar ist.

Die als Schmiermittel für Lederwaren dienenden Trane (Dorschlebertrane, Robbentrane) sind außer durch ihren eigenartigen Geruch gekennzeichnet durch ihre hohen Jodzahlen (123—181).

b) Die Steinkohlenteeröle sind gekennzeichnet durch ihren kreosotartigen Geruch und durch ihr hohes spezifisches Gewicht (über 1,0). In Gemischen mit Mineralölen erkennt man sie außer durch diese Eigenschaften auch an ihrem Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure von 1,35 spezifischem Gewicht, mit der reines Mineralöl nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung gibt, während sich Teeröl damit stark erhitzt.

II. Konsistente Schmierfette.

Von den konsistenten Schmierfetten interessieren uns hier besonders die zum Schmieren der Wagenachsen dienenden Wagenfette (Wagenschmieren), auf deren Bestandteile oben (S. 940) bereits hingewiesen ist.

Ihre Untersuchung erstreckt sich vorwiegend auf die Bestimmung des Gehaltes an Säuren, Öl, Seife, Wasser und Beschwerungsmitteln, sowie auf die Ermittelung der Natur der letzteren.

D. Holde[2]) schlägt zur Untersuchung dieser Schmierfette folgende Verfahren vor:

brei: Cholesterin oder Phytosterin bezw. deren Ester. (Prüfung auf Schmelzpunkt nach S. 538.)

c) Die Substanz mischt sich nicht mit dem heißen Essigsäureanhydrid, sondern schwimmt als ölige Schicht auf derselben und erstarrt nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen: Paraffin oder Ceresin.

[1]) Mitteil. d. techn. Versuchsanstalten Berlin 1900, 18, 261 und 1901, 19, 259; vergl. D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. Berlin bei Julius Springer. 1905, 2. Aufl., 304.

[2]) D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. Berlin bei Julius Springer. 1905, II. Aufl., 211 ff.

1. Bestimmung der freien Säure. 5—10 g Fett werden in etwa 50 ccm eines neutralisierten Gemisches von 90 Volumprozent Benzin (spezifisches Gewicht 0,70) und 10 Volumprozent absolutem Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nicht künstlich beschwerte Fette lösen sich ganz oder fast vollkommen auf. Ungelöstes wird warm abfiltriert und ausgewaschen. Man setzt darauf zur Lösung 30 ccm neutralisierten 50 %-igen (nicht stärkeren!) Alkohol hinzu und titriert unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein, bis die untere alkoholische Schicht rosa gefärbt bleibt. Die beiden Schichten trennen sich in der Wärme sehr leicht. Die Berechnung des Säuregehaltes erfolgt in der Regel auf Schwefelsäure (vergl. oben S. 948).

Die Prüfung auf freie Mineralsäuren erfolgt in der oben (S. 948) angegebenen Weise.

2. Bestimmung des Gehaltes an Seife. Die gesamte nach 1 erhaltene Flüssigkeit wird zur Zersetzung der Seife heiß mit überschüssiger verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die salzsaure Schicht wird abgegossen und nach dem Auswaschen der Mineralsäure wird die Benzinlösung unter Zusatz von 20 ccm absolutem Alkohol und Phenolphthalein titriert. Die so ermittelte Säurezahl, abzüglich der nach 1 gefundenen Menge vorhandener freier Säure, stellt die in Form von Seife vorhandene Säure dar, die meist als Kalkseife vorhanden ist.

3. Bestimmung des unverseiften und unverseifbaren Fettes. Aus der nach 2 von Seifen befreiten Benzinlösung wird das Benzin abdestilliert. Der Rückstand besteht aus Neutralfett und unverseifbaren Stoffen (Mineralöl, Harzöl usw.). Diese beiden Bestandteile können nach dem oben S. 953 angegebenen Verfahren von Hönig und Spitz getrennt ermittelt und durch eine weitere Untersuchung nach S. 953 (unten) kann ihre Natur festgestellt werden.

4. Bestimmung des Wassers. Diese erfolgt nach Marcusson am besten in der Weise, daß eine größere Probe des Fettes (etwa 50—100 g) unter Vorlegung eines graduierten, unten eng ausgezogenen Rohres im Ölbade mit Toluol unter Zugabe von Bimssteinstückchen destilliert wird, bis kein Wasser mehr übergeht. Die Menge des Wassers kann direkt an der Graduierung der Röhre abgelesen werden.

5. Prüfung auf freien Kalk. Geringe Mengen von freiem Kalk finden sich, von der Fabrikation herrührend, in vielen konsistenten Fetten. Qualitativ prüft man auf seine Gegenwart durch Kochen des Fettes mit Phenolphthalein enthaltendem, neutralem 80 %-igem Alkohol. Auftretende Rotfärbung rührt in der Regel von freiem Ätzkalk her. Die quantitative Bestimmung erfolgt in folgender Weise: 10 g Fett werden mit 50 ccm Benzol und 5 ccm Alkohol $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt; das Ungelöste wird abfiltriert und mit heißem Benzol-Alkohol völlig ausgewaschen. In dem fett- und seifenfreien Rückstande wird der Ätzkalk in bekannter Weise bestimmt.

In diesem Rückstande finden sich auch die etwa vorhandenen organischen Beschwerungsmittel (Stärke, Ruß usw.).

6. Bestimmung der Mineralstoffe und anorganischen Füllmittel. Die Wagenfette enthalten vielfach fremde Mineralstoffe wie Ton, Calciumkarbonat, Ätzkalk, Gips, Schwerspat usw. (bis zu 30 % und mehr) beigemengt. Ihre Menge und Art wird durch Veraschung nach S. 950 und Untersuchung der Asche S. 200 ermittelt.

Anhang.

Darstellung der Lösungen der Reagenzien.

Über die Prüfung der Reagenzien auf Reinheit vergl. die Schrift von C. Krauch, „Die Prüfung der Reagenzien auf Reinheit", Berlin bei Julius Springer 1896 und E. Merck, „Die Prüfung der Reagenzien auf Reinheit", Darmstadt 1905. Vergl. hierzu weiter Mercks Reagenzien-Verzeichnis, enthaltend die gebräuchlichen Reagenzien und Reaktionen, geordnet nach Autornamen, Darmstadt 1903.

1. Normal-Schwefelsäure bezw. Normal-Salzsäure. Als Normalsäure pflegt allgemein Normal-Schwefelsäure angewendet zu werden, welche in 1 l = 40 g (richtiger[1]) 40,03 g) SO_3 oder 49 g (richtiger[1]) 49,038 g) H_2SO_4 enthält. Bei Anwendung von Salzsäure hat die Normalsäure = 36,458 g HCl in 1 l.

Man stellt zunächst annähernd richtige Lösungen her, indem man entweder 52—53 g reine konzentrierte englische Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l verdünnt, oder indem man Schwefelsäuremischungen von 1,032—1,033 spezifischem Gewicht (mit 41—42 g SO_3 in 1 l) herstellt; für die Bereitung der Normal-Salzsäure dient eine verdünnte Salzsäure von 1,018—1,019 spezifischem Gewicht (mit 37—39 g HCl in 1 l).

a) Zur genauen Einstellung[2]) füllt man eine Quetschhahnbürette mit der betreffenden Säure, eine zweite mit einer Natronlauge, welche annähernd die Normalmenge von 31 g (richtiger[1]) 31,05 g) Na_2O in 1 l enthält, läßt dann 20 ccm der Säure in ein etwa 100 ccm Wasser enthaltendes Becherglas ablaufen, färbt mit Cochenillelösung gelb oder mit Lackmustinktur schwach rötlich und setzt sodann so viel von der Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben rot bezw. blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Man erfährt so, in welcher Beziehung die Natronlauge zur Säure steht.

Man füllt alsdann Säure- und Laugebürette aufs neue, wägt von vollkommen reinem und wasserfreiem kohlensauren Natrium[3]) zweimal etwa 1,0—1,5 g ab, bringt sie in einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 300 ccm Inhalt und löst in je 100—150 ccm Wasser.

[1]) Vergl. nachstehende neue Atomgewichtstafel.

[2]) Nach R. Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 251.

[3]) Das reine wasserfreie kohlensaure Natrium stellt man sich aus käuflichem, möglichst reinem doppeltkohlensauren Natrium her. Man zerreibt dasselbe, bringt es in einen Trichter, welcher in der Spitze ein kleines Filter enthält, drückt das doppeltkohlensaure Natrium fest, ebnet die Oberfläche, legt eine mehrfache Lage Filtrierpapier darauf, gießt wiederholt kleine Mengen kalten destillierten Wassers auf und setzt dieses Auswaschen so lange fort, bis die ablaufende Lösung sich als ganz frei von Schwefelsäure und von Chlor erweist. Man trocknet dann das ausgewaschene Salz und erhitzt es mäßig in einer Platinschale, um das doppeltkohlensaure Salz in wasserfreies, einfach kohlensaures Salz überzuführen. Dieses zerreibt man und hebt es zum Gebrauche auf. Vor dem Abwägen erhitzt man eine geeignete Menge im Platintiegel längere Zeit mäßig und bringt das noch heiße Pulver in ein warmes, trocknes, zu verschließendes Röhrchen, welches im Exsikkator aufbewahrt wird.

Man erwärmt die Lösungen des kohlensauren Natriums, setzt Kongorot- oder Cochenillelösung oder Lackmustinktur zu und fügt aus der Bürette in kleinen Teilen unter Umschwenken soviel von der Säure zu, daß die Flüssigkeit rötlich-gelblich bezw. rötlich-violett geworden ist.

Man erhitzt sodann zum gelinden Sieden und erhält eine Zeitlang darin. Die Flüssigkeit wird hierbei in dem Maße, als die freie Kohlensäure entweicht, rot bezw. bei Anwendung von Lackmustinktur wieder blau. Man läßt weitere Säure zufließen, bis auch nach etwa 5 Minuten langem Kochen die Flüssigkeit deutlich gelb bezw. gelbrot bleibt, und läßt alsdann aus der Laugenbürette so viel Natronlauge vorsichtig zutropfen, bis die Flüssigkeit eben hellrot bezw. blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab, berechnet aus der verbrauchten Lauge nach dem oben gefundenen Verhältnisse die überschüssig zugesetzte Säure, zieht diese von der im ganzen verbrauchten Menge Säure ab und erhält so die Menge, welche zur Sättigung der abgewogenen Menge des kohlensauren Natriums gedient hat, und damit auch den genauen Gehalt der darin enthaltenen Säure; denn 1 Äquivalent kohlensaures Natrium oder 53,05 g desselben entsprechen 1 Äquivalent Säure, also 40 g bezw. 40,03 g Schwefelsäure oder 36,458 g Salzsäure usw.

F. Mach[1]) verfährt in der Weise, daß er reinstes, wasserfreies Natriumkarbonat 2-mal umkristallisiert, von dem gereinigten Salz eine kalt gesättigte Lösung herstellt und aus dieser Lösung durch Einleiten von durch Soda gewaschener Kohlensäure das Karbonat als Natriumbikarbonat ausfällt. Hiervon werden 0,6—0,7 g in einem mit Deckel versehenen Platintiegel abgewogen, durch vorsichtiges Erwärmen zunächst entwässert und sodann $^1/_2$ Stunde auf einer ganz kleinen Flamme, wobei der Boden des Tiegels nicht zum Glühen kommen darf, erhitzt. Nach dem Erkalten wird gewogen und dann das Erhitzen nochmals $^1/_2$ Stunde fortgesetzt, wobei das Gewicht sich äußerst selten um mehr als 0,1 mg verringert. Das Karbonat wird sodann mit warmem Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben gespült, mit 20 ccm einzustellender Säure versetzt, die Kohlensäure auf dem siedenden Wasserbade verjagt und wie oben angegeben ist, verfahren.

Beispiel: Angenommen, es sei gefunden, daß 20 ccm der Säure = 19,5 ccm Natronlauge entsprechen; zu 1,2 g kohlensaurem Natrium seien verbraucht 22 ccm Säure und zum Zurücktitrieren der überschüssig zugesetzten Säure 1,2 ccm Natronlauge; da 20,0 ccm Säure = 19,5 ccm Natronlauge sind, so entsprechen 1,2 ccm Lauge = 1,23 ccm Säure. Zur Sättigung des kohlensauren Natriums sind somit verbraucht 22—1,23 = 20,77 ccm Säure.

Diese enthalten also die den 1,2 g verwendeten kohlensauren Natriums äquivalente Menge Schwefelsäure oder Salzsäure usw., welche bei ersterer, berechnet aus dem Ansatze:

$$53{,}05 : 40{,}03 = 1{,}2 : x,$$

zu 0,90543 g Schwefelsäure sich ergibt; bei letzterer, aus dem Ansatze:

$$53{,}05 : 36{,}458 = 1{,}2 : x,$$

zu 0,82469 g Salzsäure.

Da diese Mengen in 20,77 ccm enthalten sind, so ergibt sich für 1000 ccm ein Gehalt von 43,5931 g Schwefelsäure oder 39,7058 g Salzsäure.

Differiert der Säuregehalt aus den beiden Bestimmungen um nicht mehr als 0,1 g auf 1000 ccm berechnet, so wird das Mittel aus beiden Bestimmungen als richtig angenommen. Ist die Differenz jedoch größer, so muß noch eine dritte Bestimmung ausgeführt werden.

---

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1905, **63**, 71.

Aus der so hergestellten, etwas stärkeren Säurelösung wird die Normalsäure bereitet, indem man dieselbe so verdünnt, daß in 1000 ccm, gemessen bei 17,5°, die Äquivalentzahl der betreffenden Säure in Grammen enthalten ist.

Wären, wie in obigem Beispiel, in 1000 ccm nach der ersten Bestimmung 43,5931 g, nach der zweiten 43,6409 g, im Mittel also 43,6170 g Schwefelsäure gefunden, so müßten nach der Gleichung:

$$40{,}03 : 1000 = 43{,}617 : x; \quad x = 1089{,}6$$

je 1000 ccm der verwendeten Schwefelsäurelösung durch Zusatz von destilliertem Wasser zu 1089,6 ccm verdünnt werden. Es geschieht dies einfach in der Weise, daß man einen Literkolben bis an die Marke mit der Säure, deren Temperatur auf 17,5° gebracht ist, füllt, dieselbe vorsichtig in die größere, zum Aufbewahren bestimmte trockne Flasche gießt, dann den Kolben mit 89,6 ccm Wasser, welche man mit einer Bürette oder Pipette abmißt, ausspült und in die große Flasche nachfüllt. Man bringt dann nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit in den Kolben zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt und bewahrt auf.

An Stelle von Natriumkarbonat kann man auch Kaliumkarbonat, aus reinem Kaliumbitartrat durch Veraschen hergestellt, verwenden (vergl. unter Normalalkali S. 960).

b) Zur weiteren Prüfung der Säureflüssigkeit löst man 6,61 g chemisch reines, wasserfreies, schwefelsaures Ammon (mit 21,24 % N) in 1 l Wasser und bestimmt in 100 ccm der durchgemischten Lösung das Ammoniak nach S. 142 durch Destillation mit frisch gebrannter Magnesia, indem man 20 ccm Säure vorlegt. Da 100 ccm Ammoniaksalzlösung = 0,661 g Salz = 0,1404 g Stickstoff enthalten, so muß man, wenn das Salz rein und die Säure richtig eingestellt ist, genau 10 ccm der letzteren zur Bindung des Ammoniaks gebrauchen.

F. Mach[1]) reinigt das Ammoniumsulfat zunächst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser, bereitet von dem gereinigten Salz eine kalt gesättigte Lösung und gießt diese tropfenweise unter fortwährendem Umrühren in etwa das doppelte Volumen absoluten Alkohols. Der sehr feinkörnige Niederschlag wird abgesaugt, zuerst mit Alkohol, sodann mit gekühltem, destilliertem Wasser gewaschen und mit Fließpapier von der größten Menge Feuchtigkeit befreit. Von diesem in gut schließenden Gefäßen aufbewahrten Salz werden vor jeder Titerstellung 2–3 g im Trockengläschen zunächst 2 Stunden im Wassertrockenschrank bei etwa 96° getrocknet, verrieben, nochmals 1 Stunde getrocknet und im geschlossenen Wägegläschen im Exsikkator bis vor dem Abwägen zur Destillation aufbewahrt.

c) Als drittes Mittel kann, wie F. Mach (l. c.) anführt, zur Ergänzung der beiden ersten auch Kaliumtetroxalat dienen, welches eine stets gleichbleibende Zusammensetzung zu besitzen pflegt. 0,5 g desselben werden auf einem Uhrgläschen abgewogen, mit ausgekochtem und wieder abgekühltem, jedoch zweckmäßig noch warmem Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben gespült, so daß die Flüssigkeit etwa 100 ccm beträgt, und nach dem Lösen und Abkühlen mit Phenolphthalein als Indikator direkt titriert. Um die Angaben dieses Indikators auch auf Kongorot beziehen zu können, werden gleichzeitig 20 ccm Titriersäure mit 100 ccm desselben ausgekochten Wassers versetzt und unter Anwendung von Phenolphthalein titriert, wobei sich in der Regel gegenüber den bei Anwendung von Kongorot gefundenen Kubikzentimetern Lauge Unterschiede von + 0,1 bis 0,15 ccm ergeben, die in der Hauptsache durch geringe vorhandene Kohlensäure verursacht werden. Durch einfache Verhältnis-

[1]) Landw. Versuchs-Stationen 1905, **63**, 71.

rechnung läßt sich dann die der Berechnung zugrunde zu legende Laugenmenge berechnen.

Anm. Wenn die titrierten Lösungen auch noch zu anderen als bloß Stickstoffbestimmungen verwendet werden, z. B. für die Titration von organischen Säuren, wobei gleichzeitig oder nur wie bei Butter, Fetten, Bier usw. der Säuregehalt in verbrauchten Kubikzentimetern Normal-Alkali ausgedrückt wird, so empfiehlt es sich, stets genau normale Säurelösungen vorrätig zu halten und darauf die Alkalilauge einzustellen.

Dient indes die titrierte Säure vorwiegend nur zu Stickstoffbestimmungen und nur vereinzelt zu obigen Zwecken, so kann man auch von der Herstellung einer ganz genauen Normalsäure, welche durchweg nicht mit einer einmaligen Verdünnung und Titerstellung erreicht wird, daher viel Zeit erfordert, absehen, indem man nur eine annähernd normale Lösung (also 41—43 g SO_3 oder 37—38 g HCl in 1 l enthaltend) darstellt und hierin genau den Säuregehalt, wie vorstehend angegeben ist, ermittelt.

Die Lauge wird alsdann annähernd auf $^1/_4$ Normal verdünnt, gegen die Säure eingestellt und der Stickstoff-Faktor nach dem bekannten Säuregehalt jedesmal besonders berechnet.

Selbstverständlich macht man sich zweckmäßig von der titrierten Säure je nach der Höhe des Verbrauchs einen Vorrat von 10, 20 und mehr Litern.

Behufs Einfüllung der titrierten Säuren bedient man sich zweckmäßig solcher Büretten [1]), bei welchen unten ein Glasröhrchen angesetzt ist, durch welches mittels eines Heberrohres aus der höher stehenden Glasflasche jedesmal die Säure eingefüllt wird. Bürette wie Vorratsflasche sind mit Pfropfen verschlossen, durch welche ein kapillar ausgezogenes, mit Glaswolle angefülltes Glasröhrchen führt, welches Luft ein- und austreten läßt, aber eine Wasserverdunstung in hinreichender Weise verhütet. Der Pfropfen der Säureflasche ist, wenn sie nicht unten einen Tubus behufs Abfüllung hat, mit doppelt durchbohrtem Pfropfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung das Heberrohr, durch dessen zweite Öffnung das Kapillarröhrchen führt.

2. Normal-Alkali. Als Alkalilaugen werden entweder Natronlauge oder Barytlauge angewendet.

a) Natronlauge. Für die Natronlauge ist es von Belang, daß sie kohlensäurefrei ist. Man löst für den Zweck 850 g oder auch die doppelte Menge (1700 g) Natriumhydroxyd, um einen größeren Vorrat zu bereiten, in 10 l destilliertem Wasser und setzt so lange Kalkwasser zu, bis bei neuem Zusatz keine Fällung oder Trübung mehr eintritt.

Viel besser als die Behandlung mit Kalkwasser zur Darstellung einer kohlensäurefreien Natronlauge ist das von K. Müller-Hildesheim angewendete Verfahren, nämlich Zusatz von Barytwasser im Überschuß und nachheriger Zusatz von Natriumsulfat, um den Überschuß an Ätzbaryt wieder auszufällen. Die überstehende Lauge darf mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr geben. — Diese Lösung wird vor Kohlensäurezutritt geschützt aufbewahrt und hiervon werden aliquote Teile zur Darstellung von Normallauge verwendet.

Mit Hilfe eines Aräometers oder einer Normalsäure bereitet man sich aus dieser sehr konzentrierten, kohlensäurefreien Lauge eine etwas über normal starke Flüssigkeit, so daß dieselbe etwa 32—34 g Na_2O im Liter enthält, oder daß etwa 18—19,5 ccm derselben zur Sättigung von 20 ccm einer Normalsäure erforderlich sind.

Angenommen, man habe zu 20 ccm Normalsäure 18,6 ccm der einzustellenden Natronlauge verwendet, so müssen auf je 18,4 ccm 20—18,4 = 1,6 ccm Wasser zugesetzt oder 1000 ccm der Lauge nach der Gleichung 18,4 : 20 = 1000 : x (x = 1087) auf 1087 ccm verdünnt werden, um Normallauge zu erhalten.

[1]) Man hat für den Zweck auch Büretten mit Selbsteinstellungsvorrichtung eingerichtet; dieselben stellen sich, wenn über 0 eingefüllt ist, von selbst auf 0 ein.

Selbstverständlich muß das zum Verdünnen benutzte destillierte Wasser kohlensäurefrei sein.[1]) Falls dasselbe mit Barytwasser eine Trübung gibt, wird es gekocht und in einer mit einem Natronkalk- oder Kalihydratstücke enthaltenden Rohre verschlossenen Flasche erkalten gelassen. Man verwendet für die Stickstoff-Bestimmungen zweckmäßig $^1/_4$ Normallauge.

Wenn die Lauge vorwiegend oder nur zu Stickstoff-Bestimmungen dient, so ist es, wie gesagt, nicht notwendig, daß dieselbe genau normal bezw. genau $^1/_4$ normal ist. Es erspart Zeit, wenn man eine annähernd genaue $^1/_4$ Normallauge bereitet, deren Titer man genau gegen die Säure von bekanntem Gehalt feststellt und von der man jedesmal den Stickstoff-Faktor berechnet.

Zur direkten Titerstellung der Alkalilauge kann man sich nach A. Borntr äger[2]) des reinen Kaliumbitartrats bedienen. Reines Kaliumbitartrat wird zur weiteren Reinigung mit 1 Teil Wasser und $^1/_{10}$ Teil Salzsäure von 1,13 spezifischem Gewicht erhitzt, erkalten und kristallisieren gelassen, der Niederschlag ausgewaschen. noch einmal aus Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet; 1,8819 g dieses Salzes entsprechen 10 ccm Normalalkali oder Normalsäure. Zur Titerstellung der Säure wird vorstehende Menge des Salzes oder die 2-fache Menge vorsichtig verascht (verkohlt), die Kohle mit Wasser ausgezogen und wie vorstehend S. 957 gegen die Säure eingestellt.

Das Einfüllen der Lauge in die unten mit einem Glasröhrchenansatz versehene Bürette geschieht zweckmäßig wie bei der Säureflüssigkeit mittels eines Heberrohres; indes werden hier die Bürette und Vorratsflasche behufs Luftein- und -austrittes mit einem mit Natronkalk beschickten Glasrohr verschlossen, um jegliche Kohlensäure der Luft fern zu halten.

b) Barytlauge. Wenn die Stickstoffbestimmungen nach dem Natronkalkverfahren — was indes wohl kaum mehr geschieht — ausgeführt werden, so empfiehlt sich unter allen Umständen die Anwendung von Barytlauge, weil das sich bildende Baryumsulfat wegen seiner weißen Farbe und weil es Farbstoffe mit niederreißt, den Farbenübergang bei den stark gefärbten Flüssigkeiten besser erkennen läßt. Aus demselben Grunde eignet sich die Barytlauge besser als Natronlauge zur Bestimmung der Säure im Rotwein oder in stark gefärbten Pflanzenauszügen, zumal wenn man diese vorher, um die Menge des Baryumsulfates zu erhöhen, ein bestimmtes Volumen (10 ccm) titrierte Schwefelsäure zusetzt.[3])

Auch bei Bestimmung der flüchtigen Säuren in der Butter (S. 527) und zu sonstigen Säure-Titrationen wird vielfach Barytlauge vorgezogen. Man bereitet eine annähernd gesättigte Lösung, indem man auf je 1 l Wasser 35 g Barythydrat nötigenfalls unter Zusatz von 5 g Chlorbaryum, also auf 10 l 350—400 g Barythydrat usw. abwägt, längere Zeit digeriert und unter tunlichster Abhaltung von Luft filtriert. Die stets schwach trübe Flüssigkeit bleibt stehen, bis sie klar geworden ist, d. h. bis sich alles kohlensaure Baryum zu Boden gesetzt hat. Die klare Lauge wird alsdann genau gegen die Säure eingestellt und wie bei Natronlauge vollständig vor Kohlensäurezutritt geschützt. Der Titer muß indes von Zeit zu Zeit und öfter wie bei Natronlauge kontrolliert werden.

[1]) Man kann daher auch 700—800 g Natronhydrat gleich in 50 l Wasser (in einem Ballon) lösen, hierzu erst genügend Barythydrat und darauf Natriumsulfat zusetzen, absitzen lassen, die Flüssigkeit vor Kohlensäure-Zutritt schützen und diese direkt verwenden.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1892, **31**, 43.

[3]) Selbstverständlich muß man dann die den 10 ccm Schwefelsäure entsprechenden ccm Barytlauge in Abzug bringen.

3. Lackmustinktur. Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinktur verfährt Fr. Mohr[1]) wie folgt:

Der Lackmus wird mit heißem destilliertem Wasser erschöpft, die filtrierte Lösung verdampft, mit Essigsäure übersättigt (wobei sich Kohlensäure entwickelt), sodann weiter bis zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingedampft. Man bringt die Masse in eine Flasche und übergießt sie mit einer größeren Menge 90%-igen Alkohols. Der blaue Farbstoff wird gefällt, ein roter Farbstoff und essigsaures Kalium lösen sich. Man filtriert, wäscht mit Weingeist aus, löst den zurückbleibenden Farbstoff in warmem Wasser und filtriert. — Auch wird empfohlen, um die Lackmuslösung haltbarer zu machen, den Rückstand in wenig Glyzerin zu lösen. Die Lackmuslösung muß in offenen, bloß mit Baumwollepfropf bedeckten Gefäßen aufbewahrt werden, da sie sich in verschlossenen Gläsern bald entfärbt.

Man prüft sie, indem man etwa 100 ccm Wasser damit deutlich blau färbt, die Lösung in zwei Teile teilt und zu dem einen Teil eine sehr geringe Menge einer verdünnten Säure, zum anderen eine Spur Natronlauge setzt. Färbt sich jene Hälfte deutlich rot, diese deutlich blau, so ist die Lackmustinktur brauchbar. Es darf also weder Säure noch Alkali vorwalten.

Man kann sich aber auch nach dem Vorschlage von Halenke und Möslinger der Azolitminsäure bedienen (vergl. S. 763).

4. Cochenilletinktur und Kongorot. a) Cochenilletinktur: Dieser von Luckow empfohlene Indikator wird bereitet, indem man etwa 6 g gepulverte gute Cochenille mit 1/2 l eines Gemenges von 300 ccm destilliertem Wasser und 200 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden unter häufigem Umschütteln behandelt und sodann durch schwedisches Filtrierpapier filtriert. Die Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen sehr gut.

Mit Säuren gibt sie gelbrote, mit Alkalien violett-karminrote Färbung.

Anwesenheit von Kohlensäure in der zu titrierenden Flüssigkeit wirkt nicht so störend als bei Lackmus. Bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, von Eisen- und Tonerdesalzen ist dieselbe jedoch nicht zu verwenden.

b) Kongorot: Statt der Cochenille wird neuerdings vielfach auch Kongorot als Indikator für saure und alkalische Flüssigkeiten angewendet. Man löst für den Zweck 1,0 g Kongorot in 1 l 50%-igem Alkohol.

Im freien Zustande ist der Farbstoff blau, seine Alkalisalze sind scharlachrot. Die rote Lösung des Indikators wird daher durch Säuren, selbst in geringer Menge, blau gefärbt, durch Zusatz von Alkali wieder in Rot umgewandelt. Freie Kohlensäure färbt die blaue Lösung blauviolett.

Da Alaun ohne Einfluß auf den Farbstoff ist, so kann die Lösung nach Herzfeld auch zur Prüfung des Papiers auf freie Säure verwendet werden.

5. Phenolphthalein. Man löst 1 Teil Phenolphthalein in 30 Teilen Alkohol von etwa 90 Volumprozent und fügt auf etwa 100 ccm einer zu titrierenden Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen dieses Indikators zu.

Durch Alkali erhält man eine rote Flüssigkeit, während durch Säuren Farblosigkeit eintritt. Phenophthalein-Lösung ist bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, also zur Titration bei den üblichen Stickstoffbestimmungen nicht geeignet.

6. Rosolsäure. 1 Teil reine Rosolsäure wird in 500 Teilen 80%-igem Alkohol gelöst und mit etwas Ätzbaryt bis zur beginnenden rötlichen Färbung versetzt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **84**, 424. — Zeitschr. f. anal. Chemie 1861, **1**, 386.

Dieser Indikator wird durch Säuren blaßgelb, durch Alkali schön rosenrot gefärbt. Bei Gegenwart von Ammoniak kann Rosolsäure als Indikator nicht verwendet werden.

Die Rosolsäure-Lösung dient besonders zur Prüfung auf freie Kohlensäure im Wasser. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure wird die Flüssigkeit gelblich; ist letztere jedoch nicht, sondern sind nur doppeltkohlensaure Salze vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit rot. Man wendet auf etwa 50 ccm Wasser $^1/_2$ ccm der Rosolsäure-Lösung an.

7. Uranlösung. 500 g chemisch reines, essigsaures oder salpetersaures Uran[1]) werden in 13—14 l Wasser aufgelöst und mit 100 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht versetzt. Der Wert dieser Lösung wird gegen eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk festgestellt, deren Gehalt an P_2O_5 gewichtsanalytisch bestimmt ist.

Der Titer dieser Lösungen wird entweder mittels einer eisen- und tonerdefreien Superphosphatlösung von bekanntem Gehalt, z. B. von 16 % löslicher Phosphorsäure oder einer Lösung von Tricalciumphosphat (7,5 g) mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure festgestellt. Die Phosphorsäurelösung soll genau 0,1 g P_2O_5 in 50 ccm oder 2 g P_2O_5 in 1 l enthalten; hat ein eisen- und tonerdefreies Superphosphat genau 16 % lösliche Phosphorsäure, so sind für 1 l nach der Gleichung $x : 2,0 = 100 : 16$, $x = 12,5$ g Superphosphat für 1 l abzuwägen. Stellt man das Superphosphat selbst aus Tricalciumphosphat her, so bestimmt man darin zuerst die Phosphorsäure und schließt hiernach dasselbe mit Schwefelsäure von etwa 1,53 spezifischem Gewicht auf, indem man auf 1 g $P_2O_5 = 1,127$ g SO_3 oder auf 1 g $Ca_3(PO_4)_2 = 0,516$ g SO_3 rechnet; enthält das Tricalciumphosphat vielleicht geringe Mengen kohlensaures Calcium, so setzt man auf 1 g desselben 0,8 g SO_3 mehr zu. Da Schwefelsäure von 1,530 spezifischem Gewicht (= 50° Bé.) bei 15° = 51,1 % SO_3 enthält, so ist in 2 g derselben annähernd 1 g SO_3 enthalten.

Die Phosphorsäurebestimmungen werden stets nach dem Molybdänverfahren (S. 150) ausgeführt.

Hat man auf solche Weise eine Superphosphatlösung von genau 0,1 g P_2O_5 für 50 ccm dargestellt, so würde man hierzu genau 20 ccm Uranlösung gebrauchen, welche für 1 ccm = 0,005 g P_2O_5 anzeigt.

Gebraucht man von der in obiger Weise dargestellten Uranlösung z. B. 18,2 ccm zu den 50 ccm Superphosphatlösung mit 0,1 g P_2O_5, so ist die Lösung für 1 l nach der Gleichung:

$$x : 1000 = 20,0 : 18,2,$$

$x = 1099$, zu verdünnen, d. h. 1 l der Uranlösung muß auf 1099 ccm verdünnt werden. Mit der so verdünnten Lösung macht man genau nach S. 149 einen weiteren Titrationsversuch, indem man wie vorhin zu 50 ccm Phosphorsäurelösung 10 ccm Ammoniumacetatlösung setzt und erst 19,8 ccm Uranlösung in der Kälte zufließen läßt, dann bis nahe zum Kochen erwärmt und, falls mit Ferrocyankalium keine Reaktion eintritt, weitere 0,2 ccm Uranlösung zusetzt. Gebraucht man dann in einer zweiten, vorher erwärmten Probe genau 20 ccm Uranlösung zu 0,1 g P_2O_5, so ist die Uranlösung richtig eingestellt; tritt aber die Reaktion schon bei 19,8 ccm ein, so muß weiter nach der Gleichung:

$$x : 1000 = 20,0 : 19,8$$

1 l dieser Lösung auf 1010 ccm verdünnt und nochmals gegen die Phosphorsäurelösung geprüft werden.

[1]) Nach den Vereinbarungen des Vereins deutscher Düngerfabrikanten. Berlin 1903.

Enthält letztere in 50 ccm nicht genau 0,1 g, sondern nur 0,0975 g P_2O_5, so müßte man zu 50 ccm derselben nicht 20 ccm, sondern 19,5 ccm Uranlösung gebrauchen, damit 1 ccm der letzteren genau 0,005 g P_2O_5 anzeigt. Dementsprechend ist dann die Berechnung zur Verdünnung auszuführen; gebraucht man z. B. zu 50 ccm dieser Phosphorsäurelösung 18,4 ccm der ursprünglichen Uranlösung, so ist dieselbe nach der Gleichung $x : 1000 = 19,5 : 18,4$ zu verdünnen usw.

Da sich Ammoniaksuperphosphate gegen die Uranlösung anders verhalten als reine Superphosphate, so empfiehlt es sich, die Uranlösung auch gegen Phosphorsäurelösungen mit etwa 5% Stickstoff auf 10% lösl. Phosphorsäure in Form von Ammoniumsulfat zu prüfen und darnach den Titer für diese Art Superphosphate festzustellen.

8. Lösung von essigsaurem Ammon (oder essigsaurem Natrium) und Ferrozyankalium. 100 g chemisch reines essigsaures Ammon und 100 ccm konzentrierte Essigsäure werden mit Wasser auf 1 l gebracht; statt des essigsauren Ammons kann auch essigsaures Natrium in derselben Weise angewendet werden. Vom Ferrocyankalium (chemisch reinem und zerriebenem) löst man 0,5 g in 40 ccm Wasser und stellt die Lösung vor jedem Gebrauch frisch her.

9. Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst und in 1 l Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht gegossen, oder es werden nach Wagner-Stutzer 150 g molybdänsaures Ammon in möglichst wenig Wasser gelöst, 400 g Ammonnitrat zugefügt, die Flüssigkeit mit Wasser zu 1 l verdünnt und diese Lösung in 1 l Salpetersäure von 1,19 (bezw. 1,20) spezifischem Gewicht eingegossen.

Statt des molybdänsauren Ammons können auch 125 g Molybdänsäure in einem Literkolben in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Zufügen von etwa 300 ccm 8%-igem Ammoniak (unter Vermeidung eines größeren Überschusses dieses Lösungsmittels) gelöst werden. Sodann werden 400 g Ammonnitrat hinzugefügt, mit Wasser zu 1 l verdünnt und diese Flüssigkeit in 1 l Salpetersäure von 1,19 (bezw. 1,20) spezifischem Gewicht eingegossen. Auch hiervon bereitet man zweckmäßig gleich einen größeren Vorrat.

Die so bereitete Molybdänlösung bleibt in beiden Fällen 24 Stunden an einem warmen Ort (bei etwa 35°) stehen und wird, falls, wie häufig, ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon entstanden ist, filtriert. Die Molybdänlösung ist vor ihrer Verwendung nötigenfalls durch Dinatriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt auf Reinheit zu prüfen.

Der bei wochenlangem Aufbewahren der Molybdänlösung entstehende gelbe Bodensatz besteht aus einer gelben Modifikation der Molybdänsäure.

10. Verdünnte Molybdänlösung zum Auswaschen. Falls solche zum Auswaschen statt der Ammoniumnitratlösung verwendet wird, verdünnt man die vorstehende Molybdänlösung im Verhältnis von 1 : 3 mit Wasser.

11. Ammonnitratlösung zum Auswaschen. 150 g Ammonnitrat werden mit 10 ccm Salpetersäure und Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst.

12. Zitronensäure- und Ammoniumzitratlösung zum Fällen der Phosphorsäure. a) Zitronensäurelösung. 500 g Zitronensäure werden in 1 l Wasser gelöst und hiervon 20 ccm = 10 g verwendet, indem letztere vor dem Zusatz von Magnesiamixtur mit Ammoniak neutralisiert werden.

b) Ammoniumzitratlösung. Zum Fällen der Phosphorsäure nach dem Zitratverfahren (vergl. S. 152) werden 1100 g reine Zitronensäure in 4000 g 24%-igem Ammoniak von 0,91 spezifischem Gewicht gelöst, mit Wasser auf 10 l

verdünnt, vor dem Gebrauch, wenn nötig, filtriert und von der klaren Lösung 50 ccm auf 50 ccm Phosphorsäurelösung verwendet.

c) Zitrathaltige Magnesiamixtur. Statt des getrennten Zusatzes von Zitratlösung und Magnesiamixtur kann man beide Lösungen auch vereinigen und dieses Gemisch nach P. Wagner wie folgt herstellen:

2000 g Zitronensäure werden in 20 %-igem Ammoniak gelöst und mit 20 %-igem Ammoniak auf 10 l aufgefüllt. Von dieser Lösung wird 1 l mit 1 l Magnesiamixtur (No. 14) vereinigt und gemischt.

d) Eisenzitrat-Magnesiamixtur. Für eisenarme und kieselsäurereiche Phosphat- (Thomasmehl-)Lösungen wird, um die Ausfällung von Kieselsäure hintanzuhalten, nach Weibull eine eisenhaltige Magnesiamixtur verwendet.

Man setzt nach P. Wagner zu 1 l der vorstehenden Zitrat-Magnesiamixtur (c) 10 ccm einer 20 %-igen Eisenchlorürlösung.

Aumann[1]) verwendet folgende Eisenzitrat-Magnesiamixtur:

35 ccm 12 %-ige Eisenchloridlösung ($FeCl_3$) + 400 ccm 50 %-ige Zitronensäurelösung + 450 ccm 23 %-iges Ammoniak + 600 ccm nachstehender Magnesiamixtur (No. 14); von diesem Gemisch werden 60 ccm zu 50 ccm des Zitronensäure-Auszuges (0,5 g Substanz entsprechend) gegeben.

e) Zitrathaltige Magnesiamixtur nach Wagner und Kunze (für die Fällung von Phosphorsäure und Kieselsäure in der Wärme nach S. 156):

2 kg Zitronensäure und 400 g Chlorammonium werden in eine 10 l-Flasche gebracht, mit etwa 4 l Wasser und darauf mit 3,5 l 20 %-igem Ammoniak übergossen. Die Flasche bleibt mit einem Gummistopfen verschlossen, bis die Salze gelöst sind und die Flüssigkeit sich abgekühlt hat. Dann fügt man 550 g Chlormagnesium zu und füllt mit Wasser zu 10 l auf.

13. Zitronensäure- und Ammoniumzitratlösung zum Lösen von Phosphorsäure. a) Zitronensäurelösung zum Lösen von Phosphorsäure (Thomasphosphatmehl).[2]) Angewendet wird eine 2 %-ige Lösung. Behufs Herstellung eines größeren Vorrates wird 1 kg reine, kristallisierte Zitronensäure in Wasser und unter Zusatz von 5 g Salizylsäure — zur Vermeidung von Pilzwachstum — auf 10 l verdünnt. Durch Vermischen von 1 Volumteil dieser Lösung mit 4 Volumteilen Wasser erhält man die verdünnte 2 %-ige Lösung.

b) Zitratlösung zum Lösen der Phosphorsäure. *α*) Verfahren von P. Wagner. 150 g Zitronensäure werden in einem Literkolben in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, dann unter Zusatz von 10 g Zitronensäure auf 1 l verdünnt. Durch Verdünnung von 1 l dieser Lösung mit 4 l Wasser erhält man die zu den Untersuchungen dienende verdünnte Lösung.

β) Verfahren von A. Petermann. 500 g Zitronensäure werden in Ammoniak von 0,91 spezifischem Gewicht bis zur neutralen Reaktion — wozu etwa 700 ccm gebraucht werden — gelöst; die auf 15° abgekühlte Flüssigkeit wird durch Zusatz von Wasser auf das spezifische Gewicht 1,09 gebracht und auf je 1 l mit 50 ccm Ammoniak von 0,91 spez. Gewicht versetzt; die Lösung bleibt etwa 48 Stunden stehen und wird dann filtriert; sie hat ein spezifisches Gewicht von 1,082—1,083.

14. Magnesiamixtur. 550 g kristallisiertes Chlormagnesium und 700 g Chlorammonium werden in 6,5 l Wasser gelöst, mit 3,5 l Ammoniakflüssigkeit von

[1]) Chem.-Ztg. 1902, 26, 297 und 355.

[2]) Nach der früheren Vorschrift wurde Ammoniumzitrat angewendet; 150 g Zitronensäure wurden mit genau 23 g Ammoniakstickstoff (= 27,93 g NH_3) und Wasser zu 1 l gelöst und für den Gebrauch 2 l dieser Lösung mit 3 l destilliertem Wasser verdünnt.

8 % NH_3-Gehalt auf 10 l aufgefüllt und die Lösung nach mehrtägigem Stehen filtriert.

Der Verein Deutscher Düngerfabrikanten hat folgende Darstellung vereinbart:

550 g Chlormagnesium und 1050 g Chlorammonium werden in Wasser gelöst, mit 3,5 l konzentriertem Ammoniak von 0,91 spezifischem Gewicht versetzt und mit Wasser auf 10 l aufgefüllt.

15. Ammoniakflüssigkeit (zum Auswaschen). $2^1/_2$ %-ige Ammoniakflüssigkeit (oder 1 Teil käufliches 10 %-iges Ammoniak + 3 Teile Wasser).

16. Bereitung von haltbarem Kupferoxydhydrat nach Stutzer. 100 g Kupfersulfat werden in 5 l Wasser gelöst und mit 2,5 g Glyzerin versetzt. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von verdünnter Natronlauge, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert, das Kupfer als Oxydhydrat ausgefällt. Letzteres wird abfiltriert, alsdann durch Anreiben mit Wasser, welches im Liter 5 g Glyzerin enthält, aufgeschlämmt. Durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren entfernt man die letzten Spuren von Alkali. Der Filterrückstand wird mit Wasser, dem man 10 % Glyzerin zugesetzt hat, verrieben und bis zu einer Verdünnung gebracht, daß derselbe eine gleichmäßige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet. Dieselbe wird in gut verschlossenen Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt. Den Gehalt der breiigen Masse an Kupferoxydhydrat bestimmt man durch Eindunsten eines abgemessenen Volumens und Glühen des Rückstandes. Statt dieses Verfahrens bedient man sich zurzeit einfacher des Verfahrens von F. Barnstein, S. 210.

17. Bereitung der Verdauungsflüssigkeit nach Stutzer. a) Herstellung des Magensaftes. Die innere abgelöste Schleimhaut frischer, mit kaltem Wasser abgewaschener Schweinemägen wird mit einer Schere in kleine Stücke zerschnitten und für jeden Schweinemagen mit 5 l Wasser und 100 ccm einer Salzsäure übergossen, welche in 100 ccm 10 g HCl enthält. Zur Frischhaltung setzt man 2 bis 3 g Salizylsäure hinzu, läßt unter bisweiligem Umschütteln 1—2 Tage lang stehen und filtriert alsdann die Flüssigkeit zuerst durch ein Flanellsäckchen, alsdann durch Filtrierpapier. In gut verschlossenen Flaschen hält sich die Flüssigkeit monatelang wirksam. Es empfiehlt sich, die Schleimhaut mehrerer Mägen (etwa von 6) gleichzeitig auszuziehen, da es vorkommen kann, daß bei der Verarbeitung eines einzelnen Magens mit zufällig wenig Pepsin eine mangelhaft wirkende Verdauungsflüssigkeit erhalten wird. An Stelle dieses Magensaftes kann man auch nach B. Sjollema einfacher das in den Apotheken käufliche Pepsin verwenden (vergl. S. 219 und 220).

b) Herstellung der Pankreaslösung. Vom Fett möglichst befreites Rindspankreas wird in einer Fleischhackmaschine zerkleinert, mit Sand verrieben und 24—36 Stunden an der Luft liegen gelassen. Sodann vermischt man in einer Reibschale je 1000 g zerriebene Masse mit 3 l Kalkwasser und 1 l Glyzerin von 1,23 spezifischem Gewicht, läßt die Mischung unter bisweiligem Umrühren 4 bis 6 Tage stehen, preßt das Unlösliche ab, filtriert die Flüssigkeit zunächst durch ein lockeres Filter, erwärmt dieselbe 2 Stunden lang auf 37—40° und filtriert darauf in gut verschließbare Flaschen.

Um die Haltbarkeit zu erhöhen, versetzt man nach dem Filtrieren mit so viel Chloroform, daß in der umgeschüttelten Flüssigkeit einige Tropfen des Chloroforms ungelöst am Boden des Gefäßes liegen bleiben.

Zur Herstellung eines alkalischen Pankreasauszuges für den eigentlichen Verdauungsversuch werden 250 ccm der vorstehenden Lösung mit 750 ccm einer Sodalösung zusammengemischt, welche in den 750 ccm 5,0 g wasserfreies Natriumkarbonat gelöst enthält. Man läßt diese Mischung im Wasserbade bei 37—40°

1—2 Stunden stehen, entfernt die bisweilen auftretende flockige Abscheidung durch Filtration und verwendet von der nunmehr brauchbaren, völlig klaren Flüssigkeit zu dem Verdauungsversuch 100 ccm.

Da diese Flüssigkeit leicht zur Zersetzung neigt, muß dieselbe für jeden Verdauungsversuch stets frisch dargestellt werden. Will man dieselbe länger als 24 Stunden aufbewahren, so empfiehlt es sich, nochmals einige Tropfen Chloroform zuzusetzen.

18. Darstellung der Fehlingschen Lösung nach Soxhlet. Chemisch reines Kupfersulfat wird 1-mal aus verdünnter Salpetersäure, 3-mal aus Wasser umkristallisiert und zwischen Fließpapier trocken gepreßt, dann 12 Stunden an der Luft liegen gelassen und hiervon werden 34,630 g zu 500 ccm gelöst.

Die Seignettesalzlösung bereitet man — tunlichst häufig frisch — in der Weise, daß man 173 g weinsaures Natriumkalium in 400 ccm Wasser löst und dazu 100 ccm Natronlauge hinzufügt, welche 516 g Natriumhydroxyd in 1 l enthält.

Durch Vermischen gleicher Volumen Kupfer- und Seignettesalzlösung, welche getrennt aufbewahrt und erst beim Gebrauch gemischt werden, erhält man die Fehlingsche Lösung.

19. Sachssesche Quecksilberlösung zur Bestimmung der Zuckerarten. 18 g reines und trocknes Jodquecksilber — erhalten durch Fällung von Sublimatlösung mit Jodkalium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei 100° — werden mit Hilfe von 25 g Jodkalium in Wasser gelöst, dazu 80 g in Wasser gelöstes Ätzkali hinzugefügt und auf 1000 ccm gebracht. Die Lösung enthält 7,9295 g Quecksilber im Liter.

Zur Erkennung der Endreaktion (nach dem Titrierverfahren) dient am besten eine alkalische Zinnoxydullösung, welche durch Übersättigen einer Lösung von käuflichem Zinnchlorür mit Ätzkali bereitet wird. Man verfolgt das Fortschreiten der Reduktion an einigen Tropfen, welche man aus der Flüssigkeit hebt und mit der Zinnlösung versetzt. Anfangs entsteht eine schwarze Fällung, schließlich eine braune Färbung, und wenn alles Quecksilber ausgefällt ist, bleibt die Farbe unverändert.

20. Knappsche Quecksilberlösung zur Bestimmung der Zuckerarten. 10 g reines, trocknes Cyanquecksilber werden in Wasser gelöst, 100 ccm Natronlauge von 1,145 spezifischem Gewicht hinzugefügt und auf 1000 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthält 7,9365 g Quecksilber im Liter.

Zur Erkennung der Endreaktion benutzt man hier am besten mit Essigsäure angesäuertes Schwefelwasserstoffwasser, in welches man einige Tropfen der titrierten Lösung hineingibt. Das Tüpfelverfahren, nach welchem man einen Tropfen der Flüssigkeit auf schwedisches Filtrierpapier gibt und dazu einen Tropfen Schwefelammonium, ist nach Soxhlet nicht so empfindlich. Wenn die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung keine Bräunung mehr gibt, ist die Reaktion beendet.

21. Darstellung der Diastase und des Invertins. a) Darstellung der Diastase nach J. C. Lintner.[1] 1 Teil Gerstengrünmalz wird mit 2—4 Teilen 20%-igem Alkohol 24 Stunden behandelt.[2] Der abgesaugte Auszug wird mit dem

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1886, **34**, 386.

[2]) Nach einer anderen Vorschrift werden 2 kg frisches Grünmalz in einem Mörser mit einer Mischung von 1 l Wasser und 2 l Glyzerin übergossen und durchgemischt, dann 8 Tage stehen gelassen. Darauf wird die Flüssigkeit möglichst gut ausgepreßt und filtriert, das Filtrat mit dem 2- bis 2,5-fachen Volumen Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und für den Gebrauch in glyzerinhaltigem Wasser gelöst.

doppelten, höchstens $2^1/_2$-fachen Volumen absolutem Alkohol gefällt. (Mehr Alkohol zu verwenden, ist nicht ratsam, da sonst nur noch schleimige Stoffe mit wenig Diastase gefällt werden.) Der Niederschlag scheidet sich beim Umrühren in gelblich-weißen Flocken ab, die sich rasch zu Boden setzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird abgegossen. Den ersteren bringt man auf ein Filter, saugt den Alkohol möglichst rasch ab, bringt den Filterrückstand dann in eine Reibschale, um ihn mit absolutem Alkohol einzuschlämmen, filtriert wieder unter Auswaschen mit absolutem Alkohol, zerreibt den Niederschlag mit Äther und bringt ihn nach dem Absaugen zum Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Die gründliche Entwässerung mit Alkohol und Äther ist notwendig, um die Diastase als lockeres, gelblich-weißes Pulver von kräftiger Wirksamkeit zu erhalten.

Die Rohdiastase kann durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Sie benetzt sich nur schwer mit Wasser, muß daher vor der Verwendung in einem Reibschälchen mit Wasser angerieben werden. Durch Auflösen in Glyzerin erhält man eine haltbare Lösung.

Zur Darstellung der Diastase aus Weizenmalz gibt J. C. Lintner folgendes Verfahren an:

1 kg feines Weizenmalzschrot wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach 6—12-stündiger Behandlung durch Papier filtriert, wobei schließlich mit so viel Wasser nachgewaschen wird, daß das Volumen des Filtrates dem zum Ausziehen angewendeten Wasser-Volumen gleich ist.

Das Filtrat wird allmählich unter Umrühren mit absolutem Alkohol versetzt, bis eben ein flockiger Niederschlag sich scharf abzuscheiden beginnt. Dann wird filtriert und das Filtrat mit dem $1^1/_2$- bis 2-fachen Volumen Alkohol versetzt. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag wird gesammelt und wie vorhin behandelt. — Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol kann der Niederschlag (Diastase) noch weiter gereinigt werden. Der bei der ersten Zugabe von Alkohol entstehende Niederschlag enthält nur sehr wenig Diastase; ebenso der Niederschlag, der entsteht, wenn mehr Alkohol zugegeben wird.

A. Schulte im Hofe stellt die Diastase nach dem letzten Verfahren dar, jedoch mit der Abweichung, daß er die erste Filtration durch einfaches Abpressen umgeht und gleich Alkohol zufügt.

Die Darstellung von Grünmalz geschieht, wenn dasselbe nicht käuflich zu haben ist, am besten in folgender Weise: Man läßt Gerste oder Weizen etwa 24 Stunden einweichen, gibt die eingeweichte Frucht in eine geräumige Schale und wendet, besonders nach dem zweiten oder dritten Tage, einigemal im Tage um, unter Besprengung mit so viel Wasser, daß die Körner feucht bleiben. Sind die Wurzeln ungefähr so lang oder $1^1/_2$-mal so lang wie die Körner, so ist das Grünmalz fertig, was etwa am 6. bis 8. Tage der Fall sein wird. Die Keimtemperatur ist am besten etwa 15°.

b) Darstellung von Invertin bezw. Invertase. Das Invertin stellt man nach F. W. Thompson[1]) dadurch her, daß man Hefe mit Sand verreibt, die zerriebenen Hefezellen mit Wasser auszieht und die filtrierten Auszüge mit Alkohol fällt. Hierdurch wird das Invertin als sirupartige Masse erhalten, die getrocknet und gepulvert werden kann.

Man kann nach Thompson die Hefe aber auch direkt verwenden. Man trägt von derselben $^1/_{10}$ der zu inventierenden Zuckermenge in die auf 55° erwärmte Zuckerlösung ein und erhält bei dieser Temperatur. Hierbei tritt nur eine Inversion

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1894, **33**, 243 und 246.

und keine Vergärung ein. Nach Kjeldahl[1]) wird die Gärkraft der Hefe auch durch Zusatz einer geringen Menge einer alkoholischen Thymollösung aufgehoben.

O. Kellner, Mori und Nagarka[2]) zerreiben zur Darstellung von Invertin 300 g frische, sehr reine Unterhefe mit Glasstückchen, ziehen mit Wasser aus und filtrieren durch Asbest. Von der so erhaltenen Lösung wird 1 Volumen mit 2 Volumen Kohlenhydratlösung vermischt und bei 55° invertiert. Zusatz von alkoholischer Thymollösung macht die Invertinlösung nicht nur haltbar, sondern hebt auch die gärende Wirkung derselben, wie schon gesagt, auf.

22. $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganat- und $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung für die Bestimmung der organischen Substanz in Wasser. Man löst 0,3165 g (0,32—0,34 g) kristallisiertes Kaliumpermanganat in 1 l destilliertem Wasser, ebenso 0,63 g reine kristallisierte Oxalsäure in 1 l destilliertem Wasser und stellt das Verhältnis dieser Lösungen zueinander fest. Man läßt aus der Bürette 10 ccm Oxalsäurelösung in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit etwa 50 ccm reinstem Wasser, setzt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Schwefelsäure und 3 Volumen Wasser) zu, erwärmt auf etwa 60° und titriert mit der Permanganatlösung, bis eine schwach rosarote Färbung entsteht und sich einige Minuten hält. Bei richtiger Konzentration der Permanganatlösung entsprechen 10 ccm derselben genau 10 ccm Oxalsäurelösung, d. h. 10 ccm der letzteren mit 6,3 mg Oxalsäure sind gleich 3,16 mg Kaliumpermanganat = 0,8 mg verfügbarem Sauerstoff, welche zur Umwandlung der 6,3 mg Oxalsäure in Kohlensäure und Wasser erforderlich sind.

Zur Titerstellung verfährt man indes am zweckmäßigsten in der Weise, daß man 100 ccm eines Wassers (destilliertes oder auch Trinkwasser) mit 10 ccm der Permanganatlösung genau nach S. 807 in saurer und alkalischer Lösung kocht, 10 ccm Oxalsäurelösung zusetzt und, wenn sich alles Manganoxyduloxyd gelöst hat, mit Permanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung zurücktitriert.

Zu diesem von organischen Stoffen freien Wasser setzt man (nötigenfalls unter Wiederanwärmen auf 50—60°) 10 ccm der Oxalsäurelösung zu und titriert mit der Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Ist letztere Lösung genau $^1/_{100}$ normal, so gebraucht man jetzt 10 ccm derselben. Werden zu 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure statt 10 ccm verbraucht 9,6 ccm oder 10,6 ccm Permanganatlösung, so muß man von der gesamten Anzahl Kubikzentimeter der bei einem Wasser verbrauchten Permanganatlösung z. B. 10 + 4,7 = 14,7 ccm statt 10 abziehen: 9,6 bezw. 10,6, also 14,7 — 9,6 = 5,1 oder im letzteren Falle 14,7 — 10,6 = 4,1 ccm, welche nach den Gleichungen:

$$9{,}6 : 10 = 5{,}1 : x \; (= 5{,}3)$$
$$\text{oder } 10{,}6 : 10 = 4{,}1 : x \; (= 3{,}9)$$

umzurechnen sind.

Letztere Zahlen werden dann durch Multiplikation mit den entsprechenden Faktoren entweder auf Kaliumpermanganat oder Sauerstoff oder organische Stoffe (vergl. S. 809) umgerechnet.

Differenzen von 0,1—0,2 ccm zwischen den beiden Titerflüssigkeiten können unberücksichtigt bleiben.

Man geht also von der Oxalsäure als Normallösung aus, weil sie am zuverlässigsten ist. Die $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung zersetzt sich aber besonders am Licht sehr rasch. Man bewahrt sie daher am zweckmässigsten im Dunkeln auf und muß sie tunlichst oft erneuern, oder man kann derselben zur besseren Haltbarkeit nach E. Fricke 1 g Borsäure auf 1 l zusetzen.

23. Natriumphosphorwolframatlösung. Es werden 120 g phosphorsaures Natrium und 200 g wolframsaures Natrium in 1 l destillierten Wassers gelöst und zu dieser Lösung 100 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure hinzugefügt.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1883, 22, 588.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1890, **14**, 297.

24. Zinkjodidstärkelösung und einfache Stärkelösung. a) Zinkjodidstärkelösung. Man zerreibt 4 g Stärkemehl in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser und fügt die dadurch entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer im Sieden befindlichen Lösung von 20 g käuflichem, reinem Zinkchlorid in 100 ccm destilliertem Wasser. Man setzt das Erhitzen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers fort, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Alsdann verdünnt man mit destilliertem Wasser, setzt 2 g käufliches, reines und trocknes Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtriert. Die klare Flüssigkeit wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt; sie darf sich, mit dem 50-fachen Volumen destillierten Wassers verdünnt, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben.

b) Einfache Stärkelösung. Man verteilt die Stärke mit etwas kaltem Wasser und übergießt sie dann unter Umrühren mit dem 100-fachen Gewicht kochenden Wassers. Den dünnen Kleister gibt man in hohe Zylinder, läßt absitzen und benutzt das Abgegossene, wenn es einigermaßen klar ist, entweder direkt oder filtriert vorher.

Die Lösung entmischt und zersetzt sich leicht; man muß daher vor dem Gebrauch stets umschütteln und die Darstellung tunlichst oft erneuern.

Wie Chlorzink, so macht auch Kochsalz die Stärkelösung sehr haltbar und hat Kochsalz den Vorzug, daß es unbedenklich in allen Fällen, wo Stärkelösung erforderlich ist, angewendet werden kann. Man löst für den Zweck in der frisch bereiteten Stärkelösung Kochsalz bis zur Sättigung, füllt erstere in kleinere Flaschen von 100—150 ccm Inhalt und bewahrt sie im Keller auf.

Über die Darstellung löslicher Stärke durch Glyzerin vergl. S. 532, Anm. 1.

25. Neßlers Reagens. 50 g Kaliumjodid werden in etwa 50 ccm heißem destilliertem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung versetzt, bis der dadurch gebildete rote Niederschlag sich nicht mehr löst; hierzu sind 20—25 g Quecksilberchlorid erforderlich. Man filtriert, vermischt mit einer Lösung von 150 g Kalihydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 l, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 ccm) der Quecksilberchloridlösung hinzu, läßt den Niederschlag absitzen und dekantiert. Die Lösung muß in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Wenn sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz bildet, so nimmt man die zum Versuche nötige Menge der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus.

26. Seifenlösung zur Bestimmung der Härte des Wassers. a) Nach Clark. 150 g Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 g Kaliumkarbonat verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht letztere mit starkem Alkohol aus, läßt absitzen, filtriert, destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade.

Für die Titerstellung werden 20 g derselben in 1000 ccm verdünntem Alkohol von 56 Volumprozent gelöst und entweder gegen Chlorbaryum (nach Clark) oder gegen Gipslösung (nach von Kochenhausen) eingestellt.

Man löst 0,559 g bei 100° getrocknetes reines Barymnitrat ($Ba[NO_3]_2$) oder 0,523 g reines trocknes Chlorbaryum ($BaCl_2 + 2H_2O$) in destilliertem Wasser, füllt bis zum Liter auf, bringt 100 ccm dieser Lösung (entsprechend 12 mg Kalk oder 12 deutschen Härtegraden) in ein Stöpselglas und läßt aus einer Bürette so lange von der Seifenlösung zufließen, bis ein stehenbleibender Schaum entsteht. Bei richtiger Konzentration soll man 45 ccm der Seifenlösung gebrauchen; gebraucht man weniger, so muß man entsprechend verdünnen. Angenommen, man habe nur

20 ccm verbraucht, so muß man je 20 Raumteile der Seifenlösung mit 25 Raumteilen Alkohol von 56 Volumprozent verdünnen. Die verdünnte Lösung wird nochmals geprüft, bis man die richtige Konzentration erreicht hat.

Um mit Gipslösung den Titer einzustellen, macht man sich entweder genau bei 14° oder genau bei 20° eine gesättigte Gipslösung; von der ersteren nimmt man 145 ccm, von der letzteren, d. h. der bei 20° gesättigten Lösung, 142 ccm und füllt diese mit destilliertem Wasser auf 1 l; 100 ccm dieser Lösungen enthalten genau so viel Gips, als 0,012 g $CaO = 12$ Härtegraden entsprechen. Die Einstellung der Seifenlösung erfolgt dann wie vorhin.

b) Nach Bourtoon und Boudet. Man löst 10 Teile der obigen Kaliseife in 260 Teilen Alkohol von 56 Volumprozenten, filtriert die Lösung, wenn nötig, noch heiß, läßt erkalten und füllt damit das Hydrotimeter bis zum Teilstrich 0 an. Darauf bringt man 40 ccm der hierunter angegebenen Baryumnitratlösung in das bei dem Verfahren von Bourtoon und Boudet beschriebene Stöpselglas und setzt von der Seifenlösung bis zur Schaumbildung hinzu. Werden hierzu weniger als 22 auf dem Hydrotimeter verzeichnete Grade gebraucht, so ist die Seifenlösung mit Alkohol von 56 Volumprozenten zu verdünnen, bis genau 22° der Seifenlösung 40 ccm der Baryumnitratlösung entsprechen.

Eine so hergestellte Seifenlösung setzt im Winter zuweilen Flocken ab. Dieselben lösen sich leicht, wenn man die zugestöpselte Flasche in warmes Wasser stellt; der Titer der Lösung wird dadurch nicht verändert.

Zum Einstellen löst man 0,574 g bei 100° getrocknetes Baryumnitrat (wie oben unter a) in destilliertem Wasser und füllt zum Liter auf. 100 ccm dieser Lösung enthalten so viel Baryum, als 22 mg Calciumkarbonat (oder 12,3 mg Kalk) entspricht; 40 ccm derselben entsprechen 8,8 mg Calciumkarbonat. Die Lösung zeigt daher eine Härte von 22 französischen = 12,3 deutschen Graden.

27. Verdünnte Schwefelsäure. 1 Volumteil konzentrierter reiner Schwefelsäure wird vorsichtig mit 3 Volumteilen Wasser in der Weise gemischt, daß man erstere in einem sehr dünnen Strahle unter Umrühren in letzteres eingießt.

28. Kalilauge und Natronlauge. 10 Teile Ätzkali bezw. Ätznatron werden in 100 Teilen Wasser gelöst.

29. Kalkmilch und Kalkwasser. 100 g Ätzkalk werden gelöscht und hiervon durch Zusatz von Wasser bis zu 1000 ccm ein dünnflüssiger Brei hergestellt; dieser heißt Kalkmilch, während die klare, überstehende Flüssigkeit das Kalkwasser bildet.

30. Königswasser. 1 Teil reine konz. Salpetersäure wird mit 3—4 Teilen reiner konz. Salzsäure gemischt. Diese Mischung muß unmittelbar vor dem Gebrauch erfolgen.

31. Natriumkarbonatlösung. 10 Teile reine kristallisierte Soda werden in 100 Teilen kohlensäurefreiem Wasser gelöst.

32. Natriumphosphatlösung. 10 Teile reines Natriumphosphat, 100 Teile Wasser.

33. Ammoniumkarbonatlösung. 1 Teil käufliches reines Ammoniumkarbonat wird in 4 Teilen Wasser unter Zusatz von 1 Teil Ammoniakflüssigkeit (0,96 spezifisches Gewicht) gelöst.

34. Chlorammoniumlösung. 10 Teile reines Chlorammonium, 80 Teile Wasser.

35. Ammoniumoxalatlösung. 10 Teile reines kristallisiertes Ammoniumoxalat, 250 Teile Wasser.

36. Chlorbaryumlösung. 10 Teile reinstes Chlorbaryum, 100 Teile Wasser.

37. Bleiessig. 600 g Bleiacetat werden mit 200 g Bleiglätte gemischt, auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzt und mit 2 l Wasser übergossen. Nach

12-stündigem Stehen an einem warmen Orte unter bisweiligem Umschütteln filtriert man und bewahrt das Filtrat in gut verschlossenen Flaschen auf.

38. Silbernitratlösung. 1 Teil reines, geschmolzenes salpetersaures Silber wird in 20 Teilen Wasser gelöst. Zur Darstellung von $^{1}/_{10}$ Normalsilberlösung werden 16,998 g (rund 17 g) reinstes salpetersaures Silber mit destilliertem Wasser zu 1 l aufgelöst oder man löst 10,794 g reines metallisches Silber in Salpetersäure, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand in 1 l Wasser. Die Silberlösungen müssen vor Licht geschützt in braunen Flaschen aufbewahrt werden. (Über die Darstellung des salpetersauren Silbers vergl. weiter unten unter „Aufbereitung der Silberrückstände" S. 975.)

39. Platinchloridlösung. 1 Teil trocknes Platinchlorid wird in 10 Teilen Wasser gelöst. (Über die Darstellung des Platinchlorids vergl. unter „Aufbereitung der Platinrückstände" S. 975.)

40. Ferricyankaliumlösung. 10 Teile Ferricyankalium, 120 Teile Wasser.

41. Ferrocyankaliumlösung. 10 Teile Ferrocyankalium, 120 Teile Wasser.

42. Chlorcalciumlösung. 10 Teile Chlorcalcium, 50 Teile Wasser.

43. Rhodankaliumlösung. 10 Teile Rhodankalium, 100 Teile Wasser.

44. Eisenchloridlösung. 10 Teile Eisenchlorid, 100 Teile Wasser.

45. Bleiacetatlösung. 10 Teile Bleiacetat, 100 Teile Wasser.

46. Natriumacetatlösung. 10 Teile Natriumacetat, 100 Teile Wasser.

47. Neutrales zitronensaures Ammoniak. 250 g zitronensaures Ammoniak werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisiert und auf 1 l aufgefüllt.

48. Lösung von Diphenylamin zur Prüfung auf Salpetersäure. 2 g reinstes, bei 54° schmelzendes Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Schwefelsäure und 3 Volumen Wasser) gelöst und diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ccm aufgefüllt.

Zur Prüfung der Milch auf Salpetersäure (S. 485) nimmt man nach Möslinger zweckmäßiger eine viel geringere Konzentration, nämlich nur 20 mg Diphenylamin auf 100 ccm verdünnte Schwefelsäure (vergl. S. 814).

49. Lösung von Metaphenylendiamin zur Prüfung auf salpetrige Säure. 5 g reinstes, bei 63° schmelzendes Metaphenylendiamin werden unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion in destilliertem Wasser gelöst und mit letzterem zu 1 l aufgefüllt. Falls die Lösung gefärbt ist, wird sie vor dem Gebrauch (Prüfung auf salpetrige Säure) mit ausgeglühter Tierkohle entfärbt.

50. Indigolösung zur Prüfung auf Salpetersäure. 1 Teil reines, fein zerriebenes käufliches Indigotin (Indigoblau) wird unter stetem Umrühren und Vermeiden einer Erwärmung langsam in kleinen Mengen in 6 Teile rauchende Schwefelsäure eingetragen; falls die Reaktion zu heftig wird, fügt man etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu und kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Wenn alles Indigotin eingetragen ist, läßt man einige Zeit stehen, gießt in die 40-fache Menge destilliertes Wasser und filtriert. Falls die Indigolösung zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure dienen soll, rechnet man etwa 1 g Indigotin auf 1 l Wasser und verdünnt so weit, daß 5 ccm der Lösung 5 ccm Kaliumnitratlösung (0,0962 g KNO_3 in 1 l), die mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt sind, eben blaugrün färben.

5 ccm Indigolösung entsprechen dann 60 mg Salpetersäure (HNO_3).

51. Darstellung des Naphtholreagenzes zur Prüfung auf salpetrige Säure. 2 g reines Natriumnaphthionat und 1 g β-Naphthol puriss. werden in 200 ccm Wasser

gebracht; kräftig mit demselben durchgeschüttelt und die Lösung filtriert. Dieselbe läßt sich im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahren (vergl. S. 811).

52. Millons Reagens. 1 Teil Quecksilber wird in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht zuerst in der Kälte, zuletzt in der Wärme gelöst. Nach vollständiger Lösung fügt man auf 1 Volumen Lösung 2 Volumen Wasser zu, läßt einige Stunden absitzen und bewahrt die abgegossene klare Flüssigkeit in mit Glasstöpseln versehenen Fläschchen auf.

Die Wirkung der Millonschen Lösung beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von salpetriger Säure; man setzt daher nötigenfalls bei der Prüfung auf Eiweiss etwas salpetrigsaures Kalium zu.

53. Quecksilberjodid-Jodkalium (Brückes Reagens). 13,5 g Quecksilberjodid, 49,8 g Jodkalium für 1 l Wasser.

Bereitung der Lösungen der Reagenzien nach Blochmann.

Da die Konzentrationsverhältnisse der oben angegebenen Reagenzien meistens ganz willkürlich sind, so schlägt Blochmann[1]) vor, dieselben den stöchiometrischen Verhältnissen anzupassen und die Reagenzien als Normallösungen, Zweifach-Normallösungen und Halb-Normallösungen anzuwenden, und zwar:

zweifach-normal: die Lösungen der Säuren, der Alkalien, der Ammonium- und Natriumsalze mit Ausnahme des Binatriumphosphats;

halb-normal: die Lösungen der Edelmetalle (einschl. Quecksilberchlorid) und des Baryumnitrates;

normal: die übrigen Reagenzien.

Durch diese Wahl der Konzentration bewirkt man, daß gleiche Raumteile der verschiedenen Reagenzien einander entsprechen oder doch in einem einfachen Verhältnis zueinander stehen, was in vieler Beziehung ein zweckmäßigeres Arbeiten gestattet und einem übermäßigen Verbrauch von Reagenzien vorbeugt. Auch erhält man leicht aus der Menge des verwendeten Reagenzes ein ungefähres Urteil über die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandteile in der zu untersuchenden Lösung vorhanden sind.

Für Reagenzien, welche sich in Wasser nicht in der normalen Menge lösen, macht man bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen und bezeichnet diese Lösungen als = Wasser, z. B. Kalkwasser, Bromwasser usw.

Für die oxydierend und reduzierend wirkenden Reagenzien sei die Stärke so bemessen, daß ein Liter der Lösung 8 g Sauerstoff (= $^1/_2$ Gramm-Molekül) abzugeben oder aufzunehmen vermag.

Die konzentrierten Säuren sind entweder wasserfrei (konzentrierte Schwefelsäure) oder gesättigt (konzentrierte Salzsäure). Als konzentrierte Salpetersäure genügt ein Gemisch gleicher Gewichtsteile wasserfreier Säure und Wasser.

Es seien nachfolgend die für die wichtigsten Reagenzlösungen anzuwendenden Gewichtsmengen angegeben:

1. Konzentrierte Säuren.

	Spez. Gew.	Gew.-%	
Konzentrierte Salzsäure	1,160	31,8	etwa 10-fach normal.
„ Salpetersäure	1,305	48,1	„ 10 „ „
„ Schwefelsäure	1,840	96,0	„ 20 „ „

[1]) Erste Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von R. Blochmann, Königsberg 1890.

2. Normallösungen.

a) $^2/_1$ normal.

(1 l enthält 2 Mol.-Äquival. der Verbindung in Gramm.)

Säuren.

	Spez. Gew.	Gew.-%	1 l enthält	
Salzsäure	1,034	7,1	$2\,HCl$	= 73,0 g
Salpetersäure	1,070	11,8	$2\,HNO_3$	= 126,0 „
Schwefelsäure	1,063	9,2	$2\,\frac{H_2SO_4}{2}$	= 98,0 „
Essigsäure	1,017	11,8	$2\,C_2H_4O_2$	= 120,0 „
Oxalsäure	1,042	12,3	$2\,\frac{C_2H_2O_4,\ 2aq}{2}$	= 126,0 „
Weinsäure	1,066	14,1	$2\,\frac{C_4H_6O_6}{2}$	= 150,0 „

Alkalien.

	Spez. Gew.	Gew.-%	1 l enthält	
Kalilauge	1,085	10,3	$2\,KOH$	= 112,0 g
Natronlauge	1,084	7,4	$2\,NaOH$	= 80,0 „
Ammoniak	0,985	3,5	$2\,NH_3$	= 34,0 „

Salze.

	Spez. Gew.	Gew.-%	1 l enthält	
Schwefelammonium [1]	1,000	6,8	$2\,\frac{(NH_4)_2S}{2}$	= 68,0 g
Chlorammonium	1,032	10,4	$2\,NH_4Cl$	= 107,0 „
Ammoniumkarbonat [2]	1,025	9,4	$2\,\frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$	= 96,0 „
Natriumkarbonat	1,105	9,6	$2\,\frac{Na_2CO_3}{2}$	= 106,0 „
Natriumacetat	1,080	25,2	$2\,NaC_2H_3O_2,\ 3aq$	= 272,0 „

b) $^1/_1$ normal.

(1 l enthält 1 Mol.-Äquival. des Salzes in Gramm.)

	Spez. Gew.	Gew.-%	1 l enthält	
Binatriumphosphat [3]	1,048	11,4	$\frac{Na_2HPO_4,\ 12aq}{3}$	= 119,2 g
Magnesiumsulfat	1,059	11,6	$\frac{MgSO_4,\ 7aq}{2}$	= 123,0 „
Chlorbaryum	1,088	11,2	$\frac{BaCl_2,\ 2aq}{2}$	= 122,0 „
Chlorcalcium	1,043	10,5	$\frac{CaCl_2,\ 6aq}{2}$	= 109,5 „
Eisenchlorid	1,038	5,2	$\frac{Fe_2Cl_6}{6}$	= 54,2 „
Bleiacetat	1,118	16,9	$\frac{Pb(C_2H_3O_2)_2,\ 3aq}{2}$	= 189,5 „

[1] $^1/_2$ l Ammoniak ist mit Schwefelwasserstoff durch Einleiten des Gases zu sättigen und hierauf mit $^1/_2$ l Ammoniak (spezifisches Gewicht 0,985) zu vermischen. Die Lösung wird sehr bald unter Bildung von Ammoniumpolysulfid gelb.

[2] 80 g käufliches (anderthalb-) Ammoniumkarbonat und $^1/_3$ l Ammaniak (spezifisches Gewicht 0,985) sind zu lösen und mit Wasser auf 1 l zu verdünnen.

[3] Das Mol.-Äquival. ist auf Phosphorsäure bezogen.

	Spez. Gew.	Gew.-%	1 l enthält	
Kupfersulfat	1,075	11,6	$\frac{CuSO_4, 5aq}{2}$	= 124,8 g
Jodkalium	1,120	14,8	KJ	= 166,0 „
Kaliumchromat	1,075	9,0	$\frac{K_2CrO_4}{2}$	= 97,2 „
Ferrocyankalium	1,060	10,0	$\frac{K_4FeCy_6, 3aq}{4}$	= 105,5 „

c) $^1/_2$ normal.

(1 l enthält $^1/_2$ Mol.-Äquival. des Salzes in Gramm.)

	Gew.-%	1 l enthält	
Platinchlorid	9,5	$^1/_2 \frac{PtCl_4, 2HCl}{2}$	= 102,3 g[1]
Silbernitrat	8,0	$^1/_2 AgNO_3$	= 85,0 „ [2])
Quecksilberchlorid	6,4	$^1/_2 \frac{HgCl_2}{2}$	= 67,8 „
Baryumnitrat	6,2	$^1/_2 \frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	= 65,2 „

3. Oxydierend und reduzierend wirkende Reagenzien.

(1 l = $^1/_2$ O = 8 g Sauerstoff.)

	Gew.-%	1 l enthält	
Kaliumbichromat	4,7	$\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$	= 49,2 g
Natriumhypochlorit	4,7 [3])	$\frac{NaClO}{2}$	= 37,2 „
Kaliumnitrit	4,2	$\frac{KNO_2}{2}$	= 42,5 „
Zinnchlorür	10,5	$\frac{SnCl_2, 2aq}{2}$	= 112,5 „

4. Gesättigte Lösungen.

(= Wasser.)

		Gewichts-%			
Schwefelwasserstoffwasser	etwa	0,48	H_2S	etwa	$^1/_4$ normal.
Barytwasser	„	3,2	$Ba(OH)_2$	„	$^2/_5$ „
Kalkwasser	„	0,7	$Ca(OH)_2$	„	$^1/_{22}$ „
Gipswasser	„	0,20	$CaSO_4$	„	$^1/_{33}$ „
Bromwasser	„	3,2	Br	„	$^2/_5$ „
Jodlösung[4])	„	4,5	J	„	$^2/_5$ „

[1]) Etwa 50 g Pt entsprechend.

[2]) Etwa 50 g Ag entsprechend.

[3]) Entspricht etwa der vierfachen Menge eines Chlorkalkes mit 25% wirksamem Chlor.

[4]) Löst man 50 g Jod und 75 g Jodkalium in wenig (etwa 50 ccm) Wasser und verdünnt hierauf zu 1 l, so erhält man eine Lösung vom spezifischen Gewicht 1,10, welche 4,5 Gewichtsprozente Jod enthält und mit gesättigtem Bromwasser gleichwertig ist.

Aufarbeitung einiger Rückstände.

1. Platinrückstände. Das aufbewahrte Kaliumplatinchlorid, sowie das aus den Waschwässern durch Chlorammonium als Ammoniumplatinchlorid gefällte und abfiltrierte Platin wird mit ungefähr derselben Menge Oxalsäure gut und innig unter Anfeuchten mit Wasser gemischt und dieses Gemenge eingetrocknet. Die trockne Masse glüht man anhaltend in einer Muffel oder einem Porzellantiegel. Das durch die Oxalsäure reduzierte Platin wird hinreichend unter Auskochen mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Sodann kocht man mit Wasser, dem ein Drittel Salzsäure[1]) zugefügt ist, hierauf einmal mit reiner Salzsäure, zweimal mit destilliertem Wasser, und schließlich bringt man den Platinmohr auf ein Filter, wäscht nochmals aus und trocknet bei Zimmertemperatur.

Der so gereinigte Platinmohr wird in einem Königswasser gelöst, welches aus 5 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure besteht. Man bringt den Platinmohr zuerst mit der Salzsäure in eine geräumige Porzellanschale, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt die Salpetersäure in kleinen Mengen hinzu. Man läßt die Lösung etwas erkalten, filtriert durch schwedisches Filtrierpapier und verdampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so weit, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe zu erstarren anfängt. Darauf setzt man vorsichtig kleine Mengen Salzsäure hinzu, verdampft wieder und wiederholt dies so oft, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

Hierauf dampft man noch 2-mal mit destilliertem Wasser ein, um auch die überschüssige Salzsäure zu entfernen.

Nach dem letzten Eindampfen darf sich kein Geruch nach Chlor oder Salzsäure mehr zeigen. Das zu einem rotbraunen, kristallinischen Kuchen erstarrte Platinchlorid löst man in 2 Teilen Wasser und filtriert wieder durch schwedisches Filtrierpapier.

Prüfung: 1 g Platinchlorid muß sich in 10 ccm Alkohol völlig klar lösen; 2 g werden stark geglüht, das rückständige Metall wird mit verdünnter Salpetersäure (5 ccm Salpetersäure von 1,20 spezifischem Gewicht + 20 ccm Wasser) auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde behandelt, die Lösung filtriert, das Filtrat eingedampft und geglüht; es dürfen höchstens 4—5 mg Rückstand verbleiben.

2. Silberrückstände. Man gießt aus dem Gefäße, in welchem die Rückstände sich befinden, die klare überstehende Flüssigkeit möglichst ab und wäscht das Chlorsilber mit warmem Wasser aus. Sodann rührt man es mit Wasser in einer Porzellanschale an, setzt überschüssiges reines Alkali zu, erhitzt zum Sieden und trägt von Zeit zu Zeit kleine Stückchen Glukose ein. Das Chlorsilber wird hierdurch zu metallischem Silber reduziert, welches sich als schwere, körnige, graue Masse zu Boden setzt. Man achte darauf, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagiert.

---

[1]) Falls Silber in den Rückständen sein sollte, kocht man vorher auch mit Salpetersäure für sich allein aus.

Nach der völligen Reduktion des Chlorsilbers wäscht man durch Dekantieren mit heißem Wasser aus und behandelt eine kleine Menge des erhaltenen Silbers unter Erwärmen mit etwas reiner (chlorfreier) Salpetersäure; wenn hierdurch keine völlige Lösung erzielt wird, sondern noch unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, so war die Reduktion eine unvollständige und muß diese durch erneuten Zusatz von Alkali und Glukose zu Ende geführt werden. Das reine, vollkommen ausgewaschene Silber kann man in nicht zu starker Salpetersäure lösen, dann mit Wasser verdünnen und durch Eindampfen in einer Porzellanschale zum Kristallisieren bringen. Das auskristallisierte salpetersaure Silber wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Oder man trocknet das ausgewaschene metallische Silber, wägt es, befeuchtet es mit einer Lösung von Borax und salpetersaurem Kalium (5 $^0/_0$ vom Gewichte des Silbers geglühter Borax und 0,5 $^0/_0$ salpetersaures Kalium) und trocknet wiederum das Gemenge. Um das so vorbereitete Silber zum Regulus zu schmelzen, bringt man es in kleinen Portionen auf ein Kalksteinstück, in welches man eine kleine Höhlung gemacht hat, und schmilzt es hier mittels des Gebläses. Den Regulus wirft man in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Fließpapier bedeckt ist (um ein Einschmelzen in das Porzellan zu verhüten). Das Silber wird schließlich mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, getrocknet und so aufbewahrt oder sofort zu salpetersaurem Silber verarbeitet, indem man es in Salpetersäure löst, die Lösung eindunstet und das salpetersaure Silber auskristallisieren läßt.

3. Uranrückstände. Zur Aufbereitung der Uranrückstände empfiehlt sich das Reichardtsche Verfahren, welches von Laube[1]) etwas modifiziert ist.

Die von der Phosphorsäuretitration herrührenden Rückstände werden von der klaren überstehenden Flüssigkeit durch Abhebern zum größten Teil befreit und sodann die aus dem Niederschlag bestehende breiige Masse in einem Topfe durch Einleiten von Wasserdampf oder in einem eisernen Kessel direkt über freiem Feuer zum Sieden erhitzt; alsdann setzt man so lange gewöhnliche Kristallsoda zu, bis der Niederschlag im wesentlichen gelöst erscheint. Man filtriert von dem ungelöst bleibenden phosphorsauren Eisen- und Tonerde-Niederschlage ab und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit so viel Ammoniak hinzu, daß sie deutlich darnach riecht, hierauf unter Umrühren so lange von einer aus gleichen Teilen Ammonsulfat und Magnesiumsulfat bestehenden Mischung, bis alle Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonmagnesium gefällt ist. Nachdem sich die Flüssigkeit nach etwa 12 Stunden geklärt hat, hebert man sie ab. Den Rückstand wäscht man unter wiederholtem Abgießen mit ammoniakalischem Wasser aus, filtriert die Waschwässer und bringt den Rückstand zuletzt aufs Filter. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden in geräumigen, zur Hälfte damit angefüllten Töpfen mit Salz- oder Schwefelsäure neutralisiert und durch Kochen von gelöster Kohlensäure vollständig befreit. Man fällt siedendheiß das Uran mit Ammoniak als Ammoniumuranat. Der Niederschlag läßt sich anfangs mit heißem Wasser durch Dekantieren leicht auswaschen, später muß man dem Waschwasser eine geringe Menge eines Ammonsalzes zufügen, weil sich derselbe sonst nicht vollständig absetzt.

Nach beendetem Auswaschen kann der Niederschlag, falls man Urannitrat zu erhalten wünscht, in einem Überschuß von Salpetersäure gelöst werden. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung scheiden sich Kristalle aus, welche man auf einem Trichter sammelt und mit wenig kaltem Wasser auswäscht. Das so erhaltene Salz ist chemisch rein, enthält vielleicht Spuren von Chlor, Schwefelsäure

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 575.

und Ammoniak. Das Ammon und andere Verunreinigungen befinden sich in der Mutterlauge, die man am besten bis zur nächsten Aufbereitung aufbewahrt.

4. Molybdänrückstände. P. Wagner[1]) verfährt folgenderweise:

Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden für sich in Flaschen aufbewahrt, ebenso die ammoniakalischen Filtrate. Bei der Aufarbeitung wird die saure, klar abgeheberte Flüssigkeit in einer großen Porzellanschale auf dem Wasserbade ziemlich stark (10 l ursprüngliche Flüssigkeit auf etwa $1^1/_2$ l) eingedampft. Dabei scheidet sich fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste ab. (Es darf nicht über freiem Feuer oder im Sandbade eingedampft werden, weil sonst die Schale durch die Krustenbildung zerspringt.) Man läßt die Porzellanschale etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, welches man in die Aufbewahrungsflasche zurückgießt, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt die ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man läßt abdampfen, bis schließlich sämtliche ammoniakalische Flüssigkeit in die Schale gebracht und in demselben Verhältnis wie oben eingedampft worden ist; es wird heiß durch ein Faltenfilter in eine andere Schale filtriert und einige Tage kalt stehen gelassen.

Die Mutterlauge trennt man sodann von dem auskristallisierten molybdänsauren Ammon, spült die Kristalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, und reinigt das Salz durch Umkristallisieren.

Die Mutterlauge engt man bis auf $^1/_2$ l ein, läßt auskristallisieren, gießt die zweite Mutterlauge fort, läßt die ausgeschiedene Kristallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Aufarbeitung der Molybdänrückstände in der Kristallisationslauge wieder auf.

Weil aber die sauren Molybdänlösungen jetzt vielfach Zitronensäure enthalten, so empfiehlt es sich, die Molybdänsäure umgekehrt durch Phosphorsäure wieder auszufällen, die Niederschläge zu sammeln, alsdann zu filtrieren, auszuwaschen, in Ammoniak zu lösen und in dieser Lösung durch Zusatz einer genügenden Menge von Magnesiamixtur die Phosphorsäure wieder auszufällen. Das Filtrat wird dann nach und nach eingedunstet, zum Kristallisieren erkalten gelassen, das auskristallisierte molybdänsaure Ammon durch Lösen in ammoniakalischem Wasser und Umkristallisieren gereinigt. Die letzten Ausscheidungen bestehen vorwiegend aus Molybdänsäure; sie wird von der Mutterlauge getrennt und zu den neuen Rückständen gegeben.

W. Venator[2]) empfiehlt, die Lösungen von phosphormolybdänsaurem Ammon durch Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak von Phosphorsäure zu befreien, im Filtrat die Molybdänsäure durch Chlorbaryum zu fällen, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag durch Behandlung mit Ammonsulfat zu zersetzen, das gebildete Baryumsulfat abzufiltrieren und im Filtrat das molybdänsaure Ammon durch Kristallisation vom Ammonsulfat zu trennen.

5. Jodrückstände. A. Olig und J. Tillmans[3]) verarbeiten die bei der Bestimmung der Hüblschen Jodzahl abfallenden Jodrückstände in der Weise, daß sie das Chloroform in einem Scheidetrichter abtrennen und die wässerige Flüssigkeit

[1]) P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabrikation, 1877, 192.
[2]) Chem.-Ztg. 1885, 9, 1068.
[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1906, 11, Heft 2.

in einer Porzellanschale mit überschüssiger Sodalösung eindampfen. Das hierbei sich abscheidende Quecksilberoxyd, aus dem ebenfalls wieder Quecksilber gewonnen werden kann, wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand behufs Zerstörung des tetrathionsauren Natriums unter dem Abzuge geglüht. Die geglühte Masse wird in tunlichst wenig Wasser gelöst, filtriert, mit starker Salzsäure angesäuert, schwach erwärmt, dann mit mehr konzentrierter Salzsäure und einer konzentrierten Kaliumbichromat-Lösung versetzt, wodurch das Jod nach einiger Zeit ausgeschieden wird. Dasselbe wird abfiltriert, mit etwas Wasser gewaschen und mittels eines besonderen Apparates gereinigt. Bezüglich der Anordnung des letzteren muß auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Tabellen.

Tabelle Ia.

Berechnung der mit dem Scheiblerschen Apparat gefundenen ccm Kohlensäure auf mg Kohlensäure.

Die Zahlen geben das Gewicht von 1 ccm Kohlensäure in tausendstel Milligramm an.

Barometer mm	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
Barometer Pariser Zoll und Linien	5‴	6‴	7‴	8‴	9‴	10‴	11‴	28″	1‴	2‴	3‴	4‴	5‴	6‴	7‴
Thermometer Celsius 28°	1778	1784	1791	1797	1804	1810	1817	1823	1828	1833	1837	1842	1847	1852	1856
27	1784	1790	1797	1803	1810	1816	1823	1829	1834	1839	1843	1848	1853	1858	1863
26	1791	1797	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1840	1845	1849	1854	1859	1864	1869
25	1797	1803	1810	1816	1823	1829	1836	1842	1847	1852	1856	1861	1866	1871	1876
24	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1842	1848	1853	1858	1862	1867	1872	1877	1882
23	1809	1815	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1859	1864	1868	1873	1878	1883	1888
22	1815	1821	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895
21	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1861	1867	1872	1877	1882	1887	1892	1897	1902
20	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1867	1873	1878	1883	1888	1893	1898	1903	1908
19	1834	1840	1847	1853	1860	1866	1873	1879	1884	1889	1894	1899	1904	1909	1914
18	1840	1846	1853	1859	1866	1872	1879	1885	1890	1895	1900	1905	1910	1915	1920
17	1846	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1897	1902	1907	1912	1917	1922	1927
16	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1898	1903	1908	1913	1918	1923	1928	1933
15	1859	1866	1872	1879	1886	1892	1899	1905	1910	1915	1920	1925	1930	1935	1940
14	1865	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1917	1922	1927	1932	1937	1942	1947
13	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1924	1929	1934	1939	1944	1949	1954
12	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1919	1925	1930	1935	1940	1945	1950	1955	1960
11	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1926	1932	1937	1942	1947	1952	1957	1962	1967
10	1892	1899	1906	1913	1920	1926	1933	1939	1944	1949	1954	1959	1964	1969	1974

Tabelle Ib.

Berechnung der mit dem Scheiblerschen Apparate gefundenen ccm Kohlensäure auf kohlensaures Calcium.

Die Zahlen drücken tausendstel Milligramm aus.

Barometer mm	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
Barometer Pariser Zoll und Linien	5‴	6‴	7‴	8‴	9‴	10‴	11‴	28″	1‴	2‴	3‴	4‴	5‴	6‴	7‴
Thermometer Celsius 28°	4041	4056	4070	4085	4099	4114	4128	4143	4155	4166	4177	4187	4197	4208	4218
27	4055	4070	4085	4099	4114	4129	4143	4158	4169	4179	4190	4200	4211	4222	4232
26	4069	4084	4099	4114	4129	4144	4158	4172	4183	4193	4204	4214	4225	4236	4247
25	4083	4098	4113	4128	4143	4158	4172	4186	4197	4208	4219	4230	4241	4252	4262
24	4097	4112	4127	4142	4157	4172	4186	4200	4211	4222	4233	4244	4255	4266	4277
23	4111	4126	4141	4156	4171	4186	4200	4214	4226	4237	4248	4259	4270	4281	4292
22	4125	4140	4155	4170	4185	4200	4214	4228	4240	4252	4263	4274	4285	4296	4307
21	4139	4154	4169	4184	4199	4214	4229	4243	4255	4267	4279	4290	4301	4312	4322
20	4153	4169	4184	4199	4214	4229	4243	4257	4269	4281	4292	4303	4314	4325	4336
19	4168	4183	4198	4213	4228	4243	4258	4272	4284	4296	4307	4318	4329	4340	4351
18	4182	4198	4213	4228	4243	4258	4272	4286	4298	4310	4321	4332	4343	4354	4365
17	4197	4212	4227	4242	4257	4272	4286	4300	4312	4324	4335	4346	4357	4368	4379
16	4211	4226	4241	4256	4271	4286	4300	4314	4326	4338	4349	4360	4371	4382	4393
15	4225	4241	4256	4271	4286	4301	4315	4329	4341	4353	4364	4375	4386	4397	4408
14	4240	4256	4271	4286	4301	4316	4331	4345	4357	4368	4379	4390	4401	4412	4423
13	4255	4271	4286	4301	4316	4331	4346	4361	4373	4384	4395	4406	4417	4428	4439
12	4270	4286	4301	4316	4331	4346	4361	4376	4388	4399	4410	4421	4432	4443	4454
11	4285	4301	4316	4331	4346	4361	4376	4391	4403	4415	4426	4437	4448	4459	4470
10	4300	4316	4332	4348	4364	4378	4394	4407	4419	4430	4441	4453	4464	4475	4486

Tabelle II.

1. Dietrichs Tabelle für die

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem bei einer Entwickelung

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Absorbiert	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Absorbiert	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
Absorbiert	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87
Absorbiert	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21

2. Dietrichs Tabelle für die Gewichte

in Milligramm bei einem Drucke 720—770 mm Queck-

Temp. n. Celsius	Millimeter												
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11	1,12861	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14	1,11360	1,11684	1,11990	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11775	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11757	1,11866	1,12175	1,12484
20	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10024	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07858	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134

Tabelle II.

Absorption des Stickstoffgases

spezifischen Gewicht der Lauge von 1,1 und einer Stärke, daß 500 ccm 200 mg entsprechen, von 1 bis 100 ccm Gas.

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0,98	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

eines Kubikcentimeters Stickstoff

silber und bei den Temperaturen von 10—25° Celsius.

Millimeter													
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	Temp. n. Celsius
1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,21717	1,21036	1,21355	10°
1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11
1.16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12
1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13
1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14
1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1.16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15
1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16
1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17
1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18
1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19
1.12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20
1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21
1.11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22
1.10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1.13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241	23
1.10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24
1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25

Tabelle III.

Umrechnung des gewogenen Kupferoxyds auf Kupfer, zum Gebrauch für alle Zuckerarten.[1]) Nach A. Fernau.

CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg
10	8,0	54	43,1	97	77,5	141	112,6	185	147,8	229	182,9
11	8,8	55	43,9	98	78,3	142	113,4	186	148,6	230	183,7
12	9,6	56	44,7	99	79,1	143	114,2	187	149,4	231	184,5
13	10,4	57	45,5	100	79,8	144	115,0	188	150,1	232	185,3
14	11,2	58	46,3	101	80,6	145	115,8	189	150,9	233	186,1
15	12,0	59	47,1	102	81,4	146	116,6	190	151,7	234	186,9
16	12,8	60	47,9	103	82,2	147	117,4	191	152,5	235	187,7
17	13,6	61	48,7	104	83,0	148	118,2	192	153,3	236	188,5
18	14,4	62	49,5	105	83,8	149	119,0	193	154,1	237	189,3
19	15,2	62,6	50,0	106	84,6	150	119,8	194	154,9	238	190,0
20	16,0	63	50,3	107	85,4	151	120,6	195	155,7	239	190,8
21	16,8	64	51,1	108	86,2	152	121,4	196	156,5	240	191,6
22	17,6	65	51,9	109	87,0	153	122,2	197	157,3	241	192,4
23	18.4	66	52,7	110	87,8	154	123,0	198	158,1	242	193,2
24	19,2	67	53,5	111	88,6	155	123,8	199	158,9	243	194,0
25	20,0	68	54,3	112	89,4	156	124,6	200	159,7	244	194,8
26	20,8	69	55,1	113	90,2	157	125,4	201	160,5	245	195,6
27	21,6	70	55,9	114	91,0	158	126,2	202	161,3	246	196,4
28	22,4	71	56,7	115	91,8	159	127,0	203	162,1	247	197,2
29	23,2	72	57,5	116	92,6	160	127,8	204	162,9	248	198,0
30	24,0	73	58,3	117	93,4	161	128,6	205	163,7	249	198,8
31	24,8	74	59,1	118	94,2	162	129,4	206	164,5	250	199,6
32	25,6	75	59,9	119	95,0	163	130,2	207	165,3	251	200,4
33	26,4	76	60,7	120	95,8	164	131,0	208	166,1	252	201,2
34	27,2	77	61,5	121	96,6	165	131,8	209	166,9	253	202,0
35	28,0	78	62,3	122	97,4	166	132,6	210	167,7	254	202,8
36	28,7	79	63,1	123	98,2	167	133,4	211	168,5	255	203,6
37	29,5	80	63,9	124	99,0	168	134,2	212	169,3	256	204,4
38	30,3	81	64.7	125	99,8	169	134,9	213	170,1	257	205,2
39	31,1	82	65,5	126	100,6	170	135,7	214	170,9	258	206,0
40	31,9	83	66,3	127	101,4	171	136,5	215	171,7	259	206,8
41	32,7	84	67,1	128	102,2	172	137,3	216	172,5	260	207,6
42	33,5	85	67,9	129	103,0	173	138,1	217	173,3	261	208,4
43	34,4	86	68,7	130	103,8	174	138,9	218	174,1	262	209,2
44	35,1	87	69,5	131	104,6	175	139,7	219	174,9	263	210,0
45	35,9	88	70,3	132	105,4	176	140,5	220	175,7	264	210,8
46	36,7	89	71,1	133	106,2	177	141,3	221	176,5	265	211,6
47	37,5	90	71,9	134	107,0	178	142,1	222	177,3	266	212,4
48	38,3	91	72,7	135	107,8	179	142,9	223	178,1	267	213,2
49	39,1	92	73,5	136	108,6	180	143,7	224	178,9	268	214,0
50	39,9	93	74,3	137	109,4	181	144,5	225	179,7	269	214,8
51	40,7	94	75,1	138	110,2	182	145,4	226	180,5	270	215,6
52	41,5	95	75,9	139	111,0	183	146,2	227	181,3	271	216,4
53	42,3	96	76,7	140	111,8	184	147,0	228	182,1	272	217,2

[1]) Weil das bei den Zuckerbestimmungen gebildete Kupferoxydul jetzt durchweg als Kupferoxyd gewogen, die nachstehenden Reduktionstabellen sich aber noch auf gewogenes Kupfer beziehen, so möge diese Tabelle, welche die Umrechnung von Kupferoxyd auf Kupfer erleichtert, hier Platz finden.

CuO	Cu	CuO	Cu	CuO	Cu	CuO	Cu	CuO	Cu	CuO	Cu
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
273	218,0	325	259,6	377	301,1	428	341,8	479	382,5	530	423,3
274	218.8	326	260,4	378	301,9	429	342,6	480	383,3	531	424.1
275	219,6	327	261,2	379	302,7	430	343,4	481	384,1	532	424,9
276	220.4	328	262,0	380	303,5	431	344,2	482	384,9	533	425,7
277	221,2	329	262,8	381	304,3	432	345,0	483	385,7	534	426,5
278	222,0	330	263,6	382	305,1	433	345,8	484	386,5	535	427,3
279	222,8	331	264,4	383	305,9	434	346,6	485	387,3	536	428,1
280	223,6	332	265,2	384	306,7	435	347,4	486	388,1	537	428,9
281	224,4	333	266,0	385	307,5	436	348,2	487	388,9	538	429,7
282	225,2	334	266,8	386	308,3	437	349,0	488	389,7	539	430,5
283	226,0	335	267,6	387	309,1	438	349,8	489	390,5	540	431,2
284	226,8	336	268,4	388	309,9	439	350,6	490	391,3	541	432,0
285	227,6	337	269,2	389	310,7	440	351,4	491	392,1	542	432,8
286	228,4	338	270,0	390	311,5	441	352,2	492	392,9	543	433,6
287	229.2	339	270,8	391	312,3	442	353,0	493	393,7	544	434,4
288	230,0	340	271,6	392	313,1	443	353,8	494	394,5	545	435,2
289	230,8	341	272,4	393	313,9	444	354,5	495	395,3	546	436,0
290	231,6	342	273,2	394	314,7	445	355,3	496	396,1	547	436,8
291	232,4	343	274,0	395	315,5	446	356,1	497	396,9	548	437,6
292	233,2	344	274,8	396	316,3	447	356,9	498	397,7	549	438,4
293	234.0	345	275,6	397	317,1	448	357,7	499	398,5	550	439.2
294	234,8	346	276,4	398	317,9	449	358.5	500	399,3	551	440,0
295	235,6	347	277,2	399	318,7	450	359,3	501	400,1	552	440,8
296	236,4	348	278,0	400	319,4	451	360,1	502	400,9	553	441,6
297	237,2	349	278,7	401	320,2	452	360,9	503	401,7	554	442,4
298	238,0	350	279,5	402	321,0	453	361,6	504	402,5	555	443,2
299	238,8	351	280,3	403	321,8	454	362,4	505	403,3	556	444,0
300	239,6	352	281,1	404	322,6	455	363,2	506	404,1	557	444,8
301	240,4	353	281,9	405	323,4	456	364,0	507	404,9	558	445,6
302	241,2	354	282,7	406	324,2	457	364,8	508	405,7	559	446,4
303	242,0	355	283,5	407	325,0	458	365,6	509	406,5	560	447,2
304	242,8	356	284,3	408	325,8	459	366,4	510	407,3	561	448,0
305	243,6	357	285,1	409	326,6	460	367,2	511	408,1	562	448.8
306	244,4	358	285,9	410	327,4	461	368,0	512	408,9	563	449,6
307	245,2	359	286,7	411	328,2	462	368,8	513	409,7	564	450.4
308	246,0	360	287,5	412	329,0	463	369,6	514	410,5	565	451,2
309	246,8	361	288,3	413	329,8	464	370,4	515	411,3	566	452,0
310	247,6	362	289,1	414	330,6	465	371,2	516	412,1	567	452.8
311	248,4	363	289,9	415	331,4	466	372,0	517	412,9	568	453,6
312	249,2	364	290,7	416	332,2	467	372,8	518	413,7	569	454,4
313	250,0	365	291,5	417	333,0	468	373,6	519	414.5	570	455,2
314	250,8	366	292,3	418	333,8	469	374,4	520	415,3	571	456,0
315	251,6	367	293,1	419	334,6	470	375.2	521	416,1	572	456.8
316	252,4	368	293,9	420	335,4	471	376,0	522	416,9	573	457,6
317	253,2	369	294,7	421	336,2	472	376,8	523	417,7	574	458,4
318	254,0	370	295.5	422	337,0	473	377.6	524	418,5	575	459,2
319	254,8	371	296,3	423	337,8	474	378,4	525	419,3	576	460,0
320	255,6	372	297,1	424	338,6	475	379,2	526	420,1	577	460,8
321	256,4	373	297,9	425	339,4	476	380,0	527	420,9	578	461,6
322	257,2	374	298,7	426	340,2	477	380,8	528	421,7	579	462,4
323	258,0	375	299,5	427	341,0	478	381,6	529	422,5	580	463,2
324	258,8	376	300,3								

Tabelle IV.[1])

Bestimmung der Glukose nach **Allihn-Meifsl** (vergl. S. 230).

Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg
10	6,1	56	28,8	102	51,9	148	75,5	194	99,4
11	6,6	57	29,3	103	52,4	149	76,0	195	100,0
12	7,1	58	29,8	104	52,9	150	76,5	196	100,5
13	7,6	59	30,3	105	53,5	151	77,0	197	101,0
14	8,1	60	30,8	106	54,0	152	77,5	198	101,5
15	8,6	61	31,3	107	54,5	153	78,1	199	102,0
16	9,0	62	31,8	108	55,0	154	78,6	200	102,6
17	9,5	63	32,3	109	55,5	155	79,1	201	103,2
18	10,0	64	32,8	110	56,0	156	79,6	202	103,7
19	10,5	65	33,3	111	56,5	157	80,1	203	104,2
20	11,0	66	33,8	112	57,0	158	80,7	204	104,7
21	11,5	67	34,3	113	57,5	159	81,2	205	105,3
22	12,0	68	34,8	114	58,0	160	81,7	206	105,8
23	12,5	69	35,3	115	58,6	161	82,2	207	106,3
24	13,0	70	35,8	116	59,1	162	82,7	208	106,8
25	13,5	71	36,3	117	59,6	163	83,3	209	107.4
26	14,0	72	36,8	118	60,1	164	83,8	210	107,9
27	14,5	73	37,3	119	60,6	165	84,3	211	108,4
28	15,0	74	37,8	120	61,1	166	84,8	212	109,0
29	15,5	75	38,3	121	61,6	167	85,3	212	109.5
30	16,0	76	38,8	122	62,1	168	85,9	214	110,0
31	16,5	77	39,3	123	62,6	169	86,4	215	110,6
32	17,0	78	39,8	124	63,1	170	86,9	216	111,1
33	17,5	79	40,3	125	63,7	171	87,4	217	111,6
34	18,0	80	40,8	126	64,2	172	87,9	218	112,1
35	18,5	81	41,3	127	64,7	173	88,5	219	112,7
36	18,9	82	41,8	128	65,2	174	89,0	220	113,2
37	19,4	83	42,3	129	65,7	175	89,5	221	113,7
38	19,9	84	42,8	130	66,2	176	90,0	222	114,3
39	20,4	85	43,4	131	66,7	177	90,5	223	114,8
40	20,9	86	43,9	132	67,2	178	91,1	224	115,3
41	21,4	87	44,4	133	67,7	179	91,6	225	115,9
42	21,9	88	44,9	134	68,2	180	92,1	226	116,4
43	22,4	89	45,4	135	68,8	181	92,6	227	116,9
44	22,9	90	45,9	136	69,3	182	93,1	228	117,4
45	23,4	91	46,4	137	69,8	183	93,7	229	118,0
46	23,9	92	46,9	138	70,3	184	94,2	230	118,5
47	24,4	93	47,4	139	70,8	185	94,7	231	119,0
48	24,9	94	47,9	140	71,3	186	95,2	232	119,6
49	25,4	95	48,4	141	71,8	187	95,7	233	120,1
50	25,9	96	48,9	142	72,3	188	96,3	234	120,7
51	26,4	97	49,4	143	72,9	189	96,8	235	121,2
52	26,9	98	49,9	144	73,4	190	97,3	236	121.7
53	27,4	99	50,4	145	73,9	191	97,8	237	122,3
54	27,9	100	50,9	146	74,4	192	98,4	238	122 8
55	28,4	101	51,4	147	74,9	193	98,9	239	123,4

[1]) Diese und die 4 folgenden Tabellen sind entnommen aus E. Weins Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. Stuttgart 1888.

Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg	Kupfer mg	Glukose mg
240	123,9	285	148,3	330	173,1	375	198,6	420	224,5
241	124,4	286	148,8	331	173,7	376	199,1	421	225,1
242	125,0	287	149,4	332	174,2	377	199,7	422	225,7
243	125,5	288	149,9	333	174,8	378	200,3	423	226,3
244	126,0	289	150,5	334	175,3	379	200,8	424	226,9
245	126,6	290	151,0	335	175,9	380	201,4	425	227,5
246	127,1	291	151,6	336	176,5	381	202,0	426	228,0
247	127,6	292	152,1	337	177,0	382	202,5	427	228,6
248	128,1	293	152,7	338	177,6	383	203,1	428	229,2
249	128,7	294	153,2	339	178,1	384	203,7	429	229,8
250	129,2	295	153,8	340	178,7	385	204,3	430	230,4
251	129,7	296	154,3	341	179,3	386	204,8	431	231,0
252	130,3	297	154,9	342	179,8	387	205,4	432	231,6
253	130,8	298	155,4	343	180,4	388	206,0	433	232,2
254	131,4	299	156,0	344	180,9	389	206,5	434	232,8
255	131,9	300	156,5	345	181,5	390	207,1	435	233,4
256	132,4	301	157,1	346	182,1	391	207,7	436	233,9
257	133,0	302	157,6	347	182,6	392	208,3	437	234,5
258	133,5	303	158,2	348	183,2	393	208,8	438	235,1
259	134,1	304	158,7	349	183,7	394	209,4	439	235,7
260	134,6	305	159,3	350	184,3	395	210,0	440	236,3
261	135,1	306	159,8	351	184,9	396	210,6	441	236,9
262	135,7	307	160,4	352	185,4	397	211,2	442	237,5
263	136,2	308	160,9	353	186,0	398	211,7	443	238,1
264	136,8	309	161,5	354	186,6	399	212,3	444	238,7
265	137,3	310	162,0	355	187,2	400	212,9	445	239,3
266	137,8	311	162,6	356	187,7	401	213,5	446	239,8
267	138,4	312	163,1	357	188,3	402	214,1	447	240,4
268	138,9	313	163,7	358	188,9	403	214,6	448	241,0
269	139,5	314	164,2	359	189,4	404	215,2	449	241,6
270	140,0	315	164,8	360	190,0	405	215,8	450	242.2
271	140,6	316	165,3	361	190,6	406	216,4	451	242,8
272	141,1	317	165,9	362	191,1	407	217,0	452	243,4
273	141,7	318	166,4	363	191,7	408	217,5	453	244,0
274	142,2	319	167,0	364	192,3	409	218,1	454	244,6
275	142,8	320	167,5	365	192,9	410	218,7	455	245,2
276	143,3	321	168,1	366	193,4	411	219,3	456	245,7
277	143,9	322	168,6	367	194,0	412	219,9	457	246,3
278	144,4	323	169,2	368	194,6	413	220,5	458	246,9
279	145,0	324	169,7	369	195,1	414	221,0	459	247,5
280	145,5	325	170,3	370	195,7	415	221,6	460	248,1
281	146,1	326	170,9	371	196,3	416	222,2	461	248,7
282	146,6	327	171,4	372	196,8	417	222,8	462	249,3
283	147,2	328	172,0	373	197,4	418	223,3	463	249,9
284	147,7	329	172,5	374	198,0	419	223,9		

Tabelle Va.

Bestimmung des Invertzuckers aus dem gewogenen Kupfer nach E. Meißl (vergl. S. 230).

Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg
90	46,9	139	72,9	188	99,5	237	127,2	286	155,5	335	184,7	383	214,3
91	47,4	140	73,5	189	100,1	238	127,8	287	156,1	336	185,4	384	214,9
92	47,9	141	74,0	190	100,6	239	128,3	288	156,7	337	186,0	385	215,5
93	48,4	142	74,5	191	101,2	240	128,9	289	157,2	338	186,6	386	216,1
94	48,9	143	75,1	192	101,7	241	129,5	290	157,8	339	187,2	387	216,8
95	49,5	144	75,6	193	102,3	242	130,0	291	158,4	340	187,8	388	217,4
96	50,0	145	76,1	194	102,9	243	130,6	292	159,0	341	188,4	389	218,0
97	50,5	146	76,7	195	103,4	244	131,2	293	159,6	342	189,0	390	218,7
98	51,1	147	77,2	196	104,0	245	131,8	294	160,2	343	189,6	391	219,3
99	51,6	148	77,8	197	104,6	246	132,3	295	160,8	344	190,2	392	219,9
100	52,1	149	78,3	198	105,1	247	132,9	296	161,4	345	190,8	393	220,5
101	52,7	150	78,9	199	105,7	248	133,5	297	162,0	346	191,4	394	221,2
102	53,2	151	79,4	200	106,3	249	134,1	298	162,6	347	192,0	395	221,8
103	53,7	152	80,0	201	106,8	250	134,6	299	163,2	348	192,6	396	222,4
104	54,3	153	80,5	202	107,4	251	135,2	300	163,8	349	193,2	397	223,1
105	54,8	154	81,0	203	107,9	252	135,8	301	164,4	350	193,8	398	223,7
106	55,3	155	81,6	204	108,5	253	136,3	302	165,0	351	194,4	399	224,3
107	55,9	156	82,1	205	109,1	254	136,9	303	165,6	352	195,0	400	224,9
108	56,4	157	82,7	206	109,6	255	137,5	304	166,2	353	195,6	401	225,7
109	56,9	158	83,2	207	110,2	256	138,1	305	166,8	354	196,2	402	226,4
110	57,5	159	83,8	208	110,8	257	138,6	306	167,3	355	196,8	403	227,1
111	58,0	160	84,3	209	111,3	258	139,2	307	167,9	356	197,4	404	227,8
112	58,5	161	84,8	210	111,9	259	139,8	308	168,5	357	198,0	405	228,6
113	59,1	162	85,4	211	112,5	260	140,4	309	169,1	358	198,6	406	229,3
114	59,6	163	85,9	212	113,0	261	140,9	310	169,7	359	199,2	407	230,0
115	60,1	164	86,5	213	113,6	262	141,5	311	170,3	360	199,8	408	230,7
116	60,7	165	87,0	214	114,2	263	142,1	312	170,9	361	200,4	409	231,4
117	61,2	166	87,6	215	114,7	264	142,7	313	171,5	362	201,1	410	232,1
118	61,7	167	88,1	216	115,3	265	143,2	314	172,1	363	201,7	411	232,8
119	62,3	168	88,6	217	115,8	266	143,8	315	172,7	364	202,3	412	233,5
120	62,8	169	89,2	218	116,4	267	144,4	316	173,3	365	203,0	413	234,3
121	63,3	170	89,7	219	117,0	268	144,9	317	173,8	366	203,6	414	235,0
122	63,9	171	90,3	220	117,5	269	145,5	318	174,5	367	204,2	415	235,7
123	64,4	172	90,8	221	118,1	270	146,1	319	175,1	368	204,8	416	236,4
124	64,9	173	91,4	222	118,7	271	146,7	320	175,6	369	205,5	417	237,1
125	65,5	174	91,9	223	119,2	272	147,2	321	176,2	370	206,1	418	237,8
126	66,0	175	92,4	224	119,8	273	147,8	322	176,8	371	206,7	419	238,5
127	66,5	176	93,0	225	120,4	274	148,4	323	177,4	372	207,3	420	239,2
128	67,1	177	93,5	226	120,9	275	149,0	324	178,0	373	208,0	421	239,9
129	67,6	178	94,1	227	121,5	276	149,5	325	178,6	374	208,6	422	240,6
130	68,1	179	94,6	228	122,1	277	150,1	326	179,2	375	209,2	423	241,3
131	68,7	180	95,2	229	122,6	278	150,7	327	179,8	376	209,9	424	242,0
132	69,2	181	95,7	230	123,2	279	151,3	328	180,4	377	210,5	425	242,7
133	69,7	182	96,2	231	123,6	280	151,9	329	181,0	378	211,1	426	243,4
134	70,3	183	96,8	232	124,3	281	152,5	330	181,6	379	211,7	427	244,1
135	70,8	184	97,3	233	124,9	282	153,1	331	182,2	380	212,4	428	244,9
136	71,3	185	97,8	234	125,5	283	153,7	332	182,8	381	213,0	429	245,6
137	71,9	186	98,4	235	126,0	284	154,3	333	183,5	382	213,6	430	246,3
138	72,4	187	99,0	236	126,6	285	154,9	334	184,1				

Tabelle Vb.

Bestimmung des Invertzuckers im Rübenzucker nach **A. Herzfeld** aus den abgewogenen Milligrammen Kupferoxyd.

CuO mg	Cu mg	Invertzucker %	CuO mg	Cu mg	Invertzucker %	CuO mg	Cu mg	Invertzucker %
62,6	50,0	0,050	116	92,6	0,258	170	135,7	0,481
63	50,3	0,051	117	93,4	0,262	171	136,5	0,485
64	51,1	0,054	118	94,2	0,266	172	137,3	0,489
65	51,9	0,058	119	95,0	0,271	173	138,1	0,493
66	52,7	0,061	120	95,8	0,276	174	138,9	0,498
67	53,5	0,064	121	96,6	0,280	175	139,7	0,501
68	54,3	0,067	122	97,4	0,285	176	140,5	0,506
69	55,1	0,070	123	98,2	0,289	177	141,3	0,511
70	55,9	0,074	124	99,0	0,294	178	142,1	0,515
71	56,7	0,077	125	99,8	0,299	179	142,9	0,521
72	57,5	0,080	126	100,6	0,303	180	143,7	0,525
73	58,3	0,083	127	101,4	0,307	181	144,5	0,530
74	59,1	0,086	128	102,2	0,311	182	145,4	0,535
75	59,9	0,090	129	103,0	0,315	183	146,2	0,539
76	60,7	0,093	130	103,8	0,319	184	147,0	0,544
77	61,5	0,096	131	104,6	0,323	185	147,8	0,549
78	62,3	0,099	132	105,4	0,327	186	148,6	0,553
79	63,1	0,103	133	106,2	0,331	187	149,4	0,558
80	63,9	0,108	134	107,0	0,335	188	150,1	0,562
81	64,7	0,111	135	107,8	0,339	189	150,9	0,568
82	65,5	0,115	136	108,6	0,343	190	151,7	0,572
83	66,3	0,119	137	109,4	0,348	191	152,5	0,577
84	67,1	0,123	138	110,2	0,352	192	153,3	0,582
85	67,9	0,128	139	111,0	0,356	193	154,1	0,586
86	68,7	0,131	140	111,8	0,360	194	154,9	0,592
87	69,5	0,135	141	112,6	0,364	195	155,7	0,596
88	70,3	0,139	142	113,4	0,368	196	156,5	0,601
89	71,1	0,143	143	114,2	0,372	197	157,3	0,605
90	71,9	0,148	144	115,0	0,376	198	158,1	0,609
91	72,7	0,151	145	115,8	0,380	199	158,9	0,615
92	73,5	0,154	146	116,6	0,384	200	159,7	0,619
93	74,3	0,158	147	117,4	0,388	201	160,5	0,624
94	75,1	0,162	148	118,2	0,393	202	161,3	0,629
95	75,9	0,167	149	119,0	0,397	203	162,1	0,633
96	76,7	0,170	150	119,8	0.401	204	162,9	0,639
97	77,5	0,174	151	120,6	0,405	205	163,7	0,643
98	78,3	0,178	152	121,4	0,409	206	164,5	0,648
99	79,1	0,182	153	122,2	0,413	207	165,3	0,653
100	79,8	0,186	154	123,0	0,417	208	166,1	0,657
101	80,6	0,190	155	123,8	0,422	209	166,9	0,663
102	81,4	0,194	156	124,6	0,426	210	167,7	0,667
103	82,2	0,198	157	125,4	0,430	211	168,5	0,672
104	83,0	0,202	158	126,2	0,434	212	169,3	0,676
105	83,8	0,207	159	127,0	0,438	213	170,1	0,680
106	84,6	0,211	160	127,8	0,442	214	170,9	0,686
107	85,4	0,215	161	128,6	0,446	215	171,7	0,690
108	86,2	0,220	162	129,4	0,450	216	172,5	0,695
109	87,0	0,225	163	130,2	0,454	217	173,3	0,700
110	87,8	0,230	164	131,0	0,458	218	174,1	0,704
111	88,6	0,234	165	131,8	0,462	219	174,9	0,709
112	89,4	0,238	166	132,6	0,466	220	175,7	0,713
113	90,2	0,243	167	133,4	0,470	221	176,5	0,717
114	91,0	0,248	168	134,2	0,474	222	177,3	0,722
115	91,8	0,253	169	134,9	0,478	223	178,1	0,726

CuO mg	Cu mg	Invert-zucker %	CuO mg	Cu mg	Invert-zucker %	CuO mg	Cu mg.	Invert-zucker %
224	178,9	0,731	282	225,2	0,985	339	270,8	1,247
225	179,7	0,735	283	226,0	0,990	340	271,6	1,251
226	180,5	0,740	284	226,8	0,995	341	272,4	1,255
227	181,3	0,744	285	227,6	0,998	342	273,2	1,260
228	182,1	0,748	286	228,4	1,003	343	274,0	1,265
229	182,9	0,753	287	229,2	1,008	344	274,8	1,270
230	183,7	0,757	288	230,0	1,013	345	275,6	1,274
231	184,5	0,761	289	230,8	1,017	346	276,4	1,278
232	185,3	0,766	290	231,6	1,021	347	277,2	1,283
233	186,1	0,770	291	232,4	1,026	348	278,0	1,288
234	186,9	0,775	292	233,2	1,031	349	278,7	1,292
235	187,7	0,779	293	234,0	1,036	350	279,5	1,296
236	188,5	0,783	294	234,8	1,040	351	280,3	1,301
237	189,3	0,788	295	235,6	1,044	352	281,1	1,305
238	190,0	0,792	296	236,4	1,049	353	281,9	1,311
239	190,8	0,796	297	237,2	1,054	354	282,7	1,315
240	191,6	0,801	298	238,0	1,058	355	283,5	1,319
241	192,4	0,805	299	238,8	1,063	356	284,3	1,324
242	193,2	0,809	300	239,6	1,067	357	285,1	1,328
243	194,0	0,814	301	240,4	1,072	358	285,9	1,334
244	194,8	0,818	302	241,2	1,077	359	286,7	1,338
245	195,6	0,822	303	242,0	1,081	360	287,5	1,342
246	196,4	0,827	304	242,8	1,086	361	288,3	1,347
247	197,2	0,831	305	243,6	1,090	362	289,1	1,351
248	198,0	0,836	306	244,4	1,095	363	289,9	1,357
249	198,8	0,840	307	245,2	1,100	364	290,7	1,360
250	199,6	0,844	308	246,0	1,104	365	291,5	1,365
251	200,4	0,849	309	246,8	1,109	366	292,3	1,370
252	201,2	0,853	310	247,6	1,114	367	293,1	1,374
253	202,0	0,858	311	248,4	1,117	368	293,9	1,380
254	202,8	0,862	312	249,2	1,123	369	294,7	1,383
255	203,6	0,866	313	250,0	1,127	370	295,5	1,388
256	204,4	0,871	314	250,8	1,132	371	296,3	1,393
257	205,2	0,875	315	251,6	1,136	372	297,1	1,397
258	206,0	0,880	316	252,4	1,141	373	297,9	1,403
259	206,8	0,884	317	253,2	1,145	374	298,7	1,406
260	207,6	0,888	318	254,0	1,150	375	299,5	1,411
261	208,4	0,893	319	254,8	1,155	376	300,3	1,416
262	209,2	0,897	320	255,6	1,159	377	301,1	1,420
263	210,0	0,902	321	256,4	1,164	378	301,9	1,425
264	210,8	0,906	322	257,2	1,168	379	302,7	1,429
265	211,6	0,910	323	258,0	1,173	380	303,5	1,434
266	212,4	0,915	324	258,8	1,178	381	304,3	1,439
267	213,2	0,919	325	259,6	1,182	382	305,1	1,443
268	214,0	0,924	326	260,4	1,187	383	305,9	1,448
269	214,8	0,928	327	261,2	1,191	384	306,7	1,452
270	215,6	0,932	328	262,0	1,196	385	307,5	1,457
271	216,4	0,937	329	262,8	1,201	386	308,3	1,462
272	217,2	0,941	330	263,6	1,205	387	309,1	1,466
273	218,0	0,946	331	264,4	1,209	388	309,9	1,471
274	218,8	0,950	332	265,2	1,214	389	310,7	1,475
275	219,6	0,953	333	266,0	1,219	390	311,5	1,480
276	220,4	0,959	334	266,8	1,225	391	312,3	1,485
277	221,2	0,963	335	267,6	1,228	392	313,1	1,489
278	222,0	0,968	336	268,4	1,233	393	313,9	1,494
279	222,8	0,972	337	269,2	1,237	394	314,7	1,498
280	223,6	0,976	338	270,0	1,242	395	315,5	1,500
281	224,4	0,981						

Tabelle VI.
Bestimmung der Maltose nach E. Wein (vergl. S. 230).

Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg
30	25,3	85	73,2	139	121,5	193	169,8	247	218,1
31	26,1	86	74,1	140	122,4	194	170,7	248	219,0
32	27,0	87	75,0	141	123,3	195	171,6	249	219,9
33	27,9	88	75,9	142	124,2	196	172,5	250	220,8
34	28,7	89	76,8	143	125,1	197	173,4	251	221,7
35	29,6	90	77,7	144	126,0	198	174,3	252	222,6
36	30,5	91	78,6	145	126,9	199	175,2	253	223,5
37	31,3	92	79,5	146	127,8	200	176,1	254	224,4
38	32,2	93	80,3	147	128,7	201	177,0	255	225,3
39	33,1	94	81,2	148	129,6	202	177,9	256	226,2
40	33,9	95	82,1	149	130,5	203	178,7	257	227,1
41	34,8	96	83,0	150	131,4	204	179,6	258	228,0
42	35,7	97	83,9	151	132,3	205	180,5	259	228,9
43	36,5	98	84,8	152	133,2	206	181,4	260	229,8
44	37,4	99	85,7	153	134,1	207	182,3	261	230,7
45	38,3	100	86,6	154	135,0	208	183,2	262	231,6
46	39,1	101	87,5	155	135,9	209	184,1	263	232,5
47	40,0	102	88,4	156	136,8	210	185,0	264	233.4
48	40,9	103	89,2	157	137,7	211	185,9	265	234,3
49	41,8	104	90,1	158	138,6	212	186,8	266	235,2
50	42,6	105	91,0	159	139,5	213	187,7	267	236,1
51	43,5	106	91,9	160	140,4	214	188,6	268	237,0
52	44,4	107	92,8	161	141,3	215	189.5	269	237,9
53	45,2	108	93,7	162	142,2	216	190,4	270	238,8
54	46,1	109	94,6	163	143,1	217	191,2	271	239,7
55	47,0	110	95,5	164	144,0	218	192,1	272	240,6
56	47,8	111	96,4	165	144,9	219	193,0	273	241,5
57	48,7	112	97,3	166	145,8	220	193,9	274	242,4
58	49,6	113	98,1	167	146,7	221	194,8	275	243,3
59	50,4	114	99,0	168	147,6	222	195,7	276	244,2
60	51,3	115	99,9	169	148,5	223	196,6	277	245,1
61	52,2	116	100,8	170	149,4	224	197,5	278	246,0
62	53,1	117	101,7	171	150,3	225	198,4	279	246,9
63	53,9	118	102,6	172	151,2	226	199,3	280	247,8
64	54,8	119	103,5	173	152,0	227	200,2	281	248,7
65	55,7	120	104,4	174	152,9	228	201,1	282	249,6
66	56,6	121	105,3	175	153,8	229	202,0	283	250,4
67	57,4	122	106,2	176	154,7	230	202,9	284	251,3
68	58.3	123	107,1	177	155,6	231	203,8	385	252,2
69	59,2	124	108,0	178	156,5	232	204,7	286	253,1
70	60,1	125	108,9	179	157,4	233	205,6	287	254,0
71	61,1	126	109,8	180	158,3	234	206,5	288	354,9
72	61,8	127	110,7	181	159,2	235	207,4	289	255,8
73	62,7	128	111,6	182	160,1	236	208,3	290	256,6
74	63,6	129	112,5	183	160,9	237	209,1	291	257,5
75	64,5	130	113,4	184	161,8	238	210,0	292	258,4
76	65,4	131	114,3	185	162,7	239	210,9	293	259,3
77	66,2	132	115,2	186	163,6	240	211,8	294	260,2
78	67,1	133	116,1	187	164,5	241	212,7	295	261,1
79	68,0	134	117,0	188	165,4	242	213,6	296	262,0
80	68,9	135	117,9	189	166,3	243	214,5	297	262,8
81	69,7	136	118,8	190	167,2	244	215,4	298	263,7
82	70,6	137	119,7	191	168,1	245	216,3	299	264,6
83	71,5	138	120,6	192	169,0	246	217,2	300	265,5
84	72,4								

Tabelle VII.

Bestimmung der Stärke bezw. des Dextrins nach E. Wein (vergl. S. 238 und 226).

Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg
10	5,5	56	25,9	102	46,7	148	67,9	194	89,5
11	5,9	57	26,4	103	47,2	149	68,4	195	90,0
12	6,4	58	26,8	104	47,6	150	68,9	196	90,5
13	6,8	59	27,3	105	48,1	151	69,3	197	91,0
14	7,3	60	27,7	106	48,6	152	69,8	198	91,4
15	7,7	61	28,2	107	49,1	153	70,3	199	91,8
16	8,1	62	28,6	108	49,5	154	70,7	200	92,3
17	8,6	63	29,1	109	50,0	155	71,2	201	92,8
18	9,0	64	29,5	110	50,4	156	71,6	202	93,3
19	9,5	65	30,0	111	50,9	157	72,1	203	93,8
20	9,9	66	30,4	112	51,3	158	72,6	204	94,3
21	10,4	67	30,9	113	51,8	159	73,1	205	94,8
22	10,8	68	31,3	114	52,2	160	73,5	206	95,2
23	11,3	69	31,8	115	52,7	161	74,0	207	95,7
24	11,7	70	32,2	116	53,2	162	74,5	208	96,2
25	12,2	71	32,7	117	53,6	163	75,0	209	96,7
26	12,6	72	33,1	118	54,1	164	75,4	210	97,1
27	13,1	73	33,6	119	54,5	165	75,9	211	97,6
28	13,5	74	34,0	120	55,0	166	76,3	212	98,1
29	14,0	75	34,5	121	55,4	167	76,8	213	98,6
30	14,4	76	34,9	122	55,9	168	77,3	214	99,0
31	14,9	77	35,4	123	56,3	169	77,8	215	99,5
32	15,3	78	35,8	124	56,8	170	78,2	216	100,0
33	15,8	79	36,2	125	57,3	171	78,7	217	100,4
34	16,2	80	36,7	126	57,8	172	79,1	218	100,9
35	16,7	81	37,2	127	58,2	173	79,6	219	101,4
36	17,0	82	37,6	128	58,7	174	80,1	220	101,9
37	17,5	83	38,1	129	59,1	175	80,6	221	102,4
38	17,9	84	38,6	130	59,6	176	81,0	222	102,9
39	18,4	85	39,1	131	60,0	177	81,5	223	103,3
40	18,8	86	39,5	132	60,5	178	82,0	224	103,8
41	19,3	87	40,0	133	60,9	179	82,4	225	104,3
42	19,7	88	40,4	134	61,4	180	82,9	226	104,8
43	20,2	89	40,9	135	61,9	181	83,4	227	105,2
44	20,6	90	41,3	136	62,4	182	83,8	228	105,7
45	21,1	91	41,8	137	62,8	183	84,3	229	106,2
46	21,5	92	42,2	138	63,3	184	84,8	230	106,7
47	22,0	93	42,6	139	63,7	185	85,2	231	107,1
48	22,4	94	43,1	140	64,2	186	85,7	232	107,6
49	22,9	95	43,6	141	64,6	187	86,2	233	108,1
50	23,3	96	44,0	142	65,1	188	86,7	234	108,6
51	23,8	97	44,5	143	65,6	189	87,1	235	109,1
52	24,2	98	44,9	144	66,1	190	87,6	236	109,6
53	24,7	99	45,4	145	66,5	191	88,1	237	110,1
54	25,1	100	45,8	146	67,0	192	88,6	238	110,6
55	25,5	101	46,3	147	67,4	193	89,1	239	111,1

Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg
240	111,5	285	133,5	330	155,8	375	178,7	420	202,1
241	112,0	286	134,0	331	156,3	376	179,2	421	202,6
242	112,5	287	134,5	332	156,8	377	179,7	422	203,1
243	113,0	288	135,0	333	157,3	378	180,2	423	203,7
244	113,4	289	135,5	334	157,8	379	180,7	424	204,2
245	113,9	290	135,9	335	158,3	380	181,3	425	204,7
246	114,4	291	136,4	336	158,8	381	181,8	426	205,2
247	114,8	292	136,9	337	159,3	382	182,3	427	205,7
248	115,3	293	137,4	338	159,8	383	182,8	428	206,3
249	115,8	294	137,9	339	160,3	384	183,3	429	206,8
250	116,3	295	138,4	340	160,8	385	183,8	430	207,4
251	116,8	296	138,9	341	161,3	386	184,3	431	207,9
252	117,3	297	139,4	342	161,8	387	184,9	432	208,5
253	117,7	298	139,9	343	162,3	388	185,4	433	209,0
254	118,2	299	140,4	344	162,8	389	185,9	434	209,5
255	118,7	300	140,9	345	163,4	390	186,4	435	210,0
256	119,2	301	141,4	346	163,9	391	186,9	436	210,5
257	119,7	302	141,9	347	164,4	392	187,5	437	211,0
258	120,2	303	142,4	348	164,9	393	188,0	438	211,6
259	120,7	304	142,9	349	165,4	394	188,5	439	212,1
260	121,2	305	143,4	350	165,9	395	189,0	440	212,7
261	121,6	306	143,9	351	166,4	396	189,5	441	213,1
262	122,1	307	144,4	352	166,9	397	190,0	442	213,7
263	122,6	308	144,9	353	167,4	398	190,5	443	214,3
264	123,1	309	145,4	354	167,9	399	191,1	444	214,8
265	123,6	310	145,8	355	168,4	400	191,6	445	215,3
266	124,0	311	146,3	356	168,9	401	192,2	446	215,9
267	124,5	312	146,8	357	169,5	402	192,7	447	216,4
268	124,9	313	147,3	358	170,0	403	193,2	448	216,9
269	125,5	314	147,8	359	170,5	404	193,7	449	217,5
270	126,0	315	148,3	360	171,0	405	194,2	450	218,0
271	126,5	316	148,8	361	171,5	406	194,8	451	218,5
272	127,0	317	149,3	362	172,0	407	195,3	452	219,1
273	127,5	318	149,8	363	172,5	408	195,8	453	219,6
274	128,0	319	150,3	364	173,1	409	196,3	454	220,1
275	128,5	320	150,8	365	173,6	410	196,8	455	220,6
276	129,0	321	151,3	366	174,1	411	197,4	456	221,1
277	129,5	322	151,8	367	174,6	412	197,9	457	221,7
278	130,0	323	152,3	368	175,1	413	198,4	458	222,2
279	130,5	324	152,8	369	175,6	414	198,9	459	222,7
280	131,0	325	153,3	370	176,1	415	199,4	460	223,3
281	131,5	326	153,8	371	176,6	416	200,0	461	223,8
282	132,0	327	154,3	372	177,1	417	200,5	462	224,4
283	132,5	328	154,8	373	177,7	418	201.0	463	224,9
284	133,0	329	155,3	374	178,2	419	201,5		

Tabelle VIII.

Bestimmung der Laktose nach Fr. **Soxhlet** (vergl. S. 230).

Kupfer mg	Laktose mg	Kupfer mg	Laktose mg	Kupfer mg	Laktose mg	Kupfer mg	Laktose mg	Kupfer mg	Laktose mg	Kupfer mg	Laktose mg
100	71,6	151	109,6	201	147,7	251	185,5	301	225,2	351	264,7
101	72,4	152	110,3	202	148,5	252	186,3	302	225,9	352	265,5
102	73,1	153	111,1	203	149,2	253	187.1	303	226,7	353	266,3
103	73,8	154	111,9	204	150,0	254	187,9	304	227,5	354	267,2
104	74.6	155	112,6	205	150,7	255	188,7	305	228,3	355	268,0
105	75,3	156	113,4	206	151,5	256	189,4	306	229,1	356	268,8
106	76,1	157	114,1	207	152,2	257	190,2	307	229,8	357	269,5
107	76,8	158	114,9	208	153,0	258	191,0	308	230,6	358	270,4
108	77,6	159	115,6	209	153,7	259	191.8	309	231,4	359	271,2
109	78,3	160	116,4	210	154,5	260	192,5	310	232,2	360	272,2
110	79,0	161	117,1	211	155,2	261	193,3	311	232,9	361	272,9
111	79,8	162	117,9	212	156,0	262	194,1	312	233,7	362	273,7
112	80,5	163	118,6	213	156.7	263	194,9	313	234,5	363	274,5
113	81,3	164	119,4	214	157,5	264	195,7	314	235,3	364	275,3
114	82,0	165	120,2	215	158,2	265	196,4	315	236,1	365	276,2
115	82,7	166	120,9	216	159,0	266	197.2	316	236,8	366	277,1
116	83,5	167	121,7	217	159,7	267	198,0	317	237,6	367	277,9
117	84,2	168	122.4	218	160,4	268	198,8	318	238,4	368	278,8
118	85,0	169	123,2	219	161,2	269	199,5	319	239,2	369	279,6
119	85.7	170	123,9	220	161,9	270	200,3	320	240,0	370	280,5
120	86,4	171	124,7	221	162,7	271	201,1	321	240,7	371	281,4
121	87,2	172	125,5	222	163,4	272	201,9	322	241,5	372	282,2
122	87,9	173	126,2	223	164,2	273	202,7	323	242,3	373	283,1
123	88,7	174	127,0	224	164,9	274	203,5	324	243,1	374	283,9
124	89,4	175	127,8	225	165,7	275	204,3	325	243,9	375	284,8
125	90,1	176	128,5	226	166,4	276	205,1	326	244,6	376	285,7
126	90,9	177	129,3	227	167.2	277	205,9	327	245,4	377	286,5
127	91,6	178	130,1	228	167,9	278	206,7	328	246,2	378	287,4
128	92,4	179	130,8	229	168,6	279	207,5	329	247,0	379	288.2
129	93,1	180	131,6	230	169,4	280	208,3	330	247,7	380	289,1
130	93,8	181	132,4	231	170,1	281	209,1	331	248,5	381	289,9
131	94,6	182	133,1	232	170,7	282	209,9	332	249,2	382	290,8
132	95,3	183	133,9	233	171,6	283	210,7	333	250,0	383	291,7
133	96,1	184	134,7	234	172,4	284	211,5	334	250,8	384	292,5
134	96,9	185	135.4	235	173,1	285	212,3	335	251,6	385	293,4
135	97.6	186	136,2	236	173,9	286	213,1	336	252,5	386	294,2
136	98,3	187	137,0	237	174,6	287	213,9	337	253,3	387	295,1
137	99,1	188	137,8	238	175,4	288	214,7	338	254,1	388	296,0
138	99,8	189	138,5	239	176,2	289	215,5	339	254,9	389	296,8
139	100,5	190	139,3	240	176,9	290	216,3	340	255,7	390	297,7
140	101,3	191	140,0	241	177.7	291	217,1	341	256,5	391	298,5
141	102,0	192	140,8	242	178.5	292	217,9	342	257,4	392	299,4
142	102,8	193	141,6	243	179,3	293	218,7	343	258,2	393	300,3
143	103.5	194	142,3	244	180,1	294	219,5	344	259,0	394	301,1
144	104,3	195	143,1	245	180,8	295	220,3	345	259,8	395	302,0
145	105,1	196	143.9	246	181,6	296	221,1	346	260,6	396	302,8
146	105,8	197	144,6	247	182,4	297	221,9	347	261,4	397	303,7
147	106,6	198	145,4	248	183,2	298	222,7	348	262,3	398	304,6
148	107,3	199	146,2	249	184,0	299	223,5	349	263,1	399	305,4
149	108,1	200	146,9	250	184,8	300	224,4	350	263,9	400	306,3
150	108,8										

Tabelle IX.

Bestimmung der einzelnen Zuckerarten mit Fehlingscher Lösung nach J. Kjeldahl (vergl. S. 235).

15 ccm Fehlingsche Lösung.

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg	Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
5	2,2	2,6	2,5	2,5	3,4	3,7	53	25,2	28,4	27,1	28,3	37,1	41,1
6	2,7	3,1	3,0	3,0	4,1	4,5	54	25,7	29,0	27,6	28,8	37,8	41,9
7	3,1	3,6	3,5	3,5	4,7	5,2	55	26,2	29,5	28,1	29,4	38,6	42,8
8	3,5	4,1	4,0	4,0	5,4	6,0	56	26,8	30,1	28,7	30,0	39,3	43,6
9	4,0	4,6	4,5	4,5	6,0	6,7	57	27,3	30,7	29,3	30,6	40,0	44,4
10	4,4	5,2	5,1	5,0	6,7	7,5	58	27,8	31,2	29,8	31,2	40,7	45,2
11	4,9	5,7	5,6	5,6	7,4	8,2	59	28,4	31,8	30,4	31,7	41,5	46,0
12	5,4	6,2	6,1	6,1	8,1	9,0	60	28,9	32,4	30,9	32,3	42,2	46,9
13	5,8	6,7	6,5	6,6	8,8	9,7	61	29,4	32,9	31,4	32,9	43,0	47,7
14	6,3	7,2	7,0	7,1	9,5	10,5	62	29,9	33,5	32,0	33,5	43,7	48,5
15	6,7	7,8	7,5	7,6	10,2	11,2	63	30,5	34,1	32,6	34,1	44,5	49,3
16	7,2	8,3	8,0	8,1	10,8	12,0	64	31,0	34,7	33,1	34,7	45,2	50,2
17	7,7	8,8	8,5	8,7	11,5	12,8	65	31,6	35,2	33,7	35,3	46,0	51,0
18	8,1	9,4	9,0	9,2	12,2	13,5	66	32,1	35,8	34,2	35,9	46,7	51,8
19	8,6	9,9	9,5	9,7	12,9	14,3	67	32,7	36,4	34,8	36,5	47,5	52,7
20	9,0	10,4	10,0	10,2	13,6	15,1	68	33,2	37,0	35,4	37,1	48,2	53,5
21	9,5	10,9	10,5	10,7	14,3	15,8	69	33,8	37,6	36,0	37,7	49,0	54,4
22	9,9	11,5	11,0	11,3	15,0	16,6	70	34,3	38,1	36,5	38,3	49,7	55,2
23	10,4	12,0	11,5	11,8	15,7	17,4	71	34,9	38,7	37,1	38,9	50,5	56,0
24	10,9	12,5	12,0	12,3	16,4	18,1	72	35,4	39,3	37,6	39,5	51,3	56,9
25	11,4	13,1	12,5	12,9	17,1	18,9	73	36,0	39,9	38,2	40,1	52,0	57,7
26	11,8	13,6	13,0	13,4	17,7	19,7	74	36,6	40,5	38,8	40,7	52,8	58,6
27	12,3	14,1	13,5	13,9	18,4	20,4	75	37,2	41,1	39,4	41,3	53,6	59,4
28	12,8	14,7	14,0	14.4	19,1	21,2	76	37,7	41,6	39.9	42,0	54,4	60,3
29	13,3	15,2	14,5	15,0	19,8	22,0	77	38,3	42,2	40,5	42,6	55,2	61,2
30	13,7	15,8	15.0	15,5	20,5	22,8	78	38,9	42,8	41,1	43,2	55,9	62,0
31	14,2	16,3	15,5	16,0	21,2	23,6	79	39,4	43,4	41,7	43,8	56,7	62,9
32	14,7	16,8	16,0	16,6	21,9	24,4	80	40,0	44,0	42,3	44,4	57,5	63,8
33	15,2	17,4	16,6	17,1	22,6	25,1	81	40,6	44,6	42,9	45,1	58,3	64,6
34	15,7	17,9	17,1	17,7	23,3	25,9	82	41,2	45,2	43,5	45,7	59,1	65,5
35	16,2	18,5	17,6	18,2	24,1	26,7	83	41,8	45,8	44,1	46,4	59,9	66,4
36	16,6	19,0	18,1	18,7	24,8	27,5	84	42,4	46,4	44,7	47,0	60,7	67,2
37	17,1	19,5	18,6	19,3	25,5	28,3	85	43,0	47,0	45,3	47,6	61,5	68,1
38	17,6	20,1	19,1	19,8	26,2	29,1	86	43.6	47,6	45,9	48,3	62,2	69,0
39	18,1	20,6	19,4	20,4	26,9	29,9	87	44,2	48,2	46,5	48.9	63,0	69,8
40	18,6	21,2	20,2	20,9	27,6	30,7	88	44,8	48,8	47,1	49,6	63,8	70,7
41	19,1	21,7	20,7	21,5	28,3	31,5	89	45,3	49,4	47,7	50,2	64,6	71,6
42	19,6	22,3	21,2	22,0	29.1	32,3	90	46,0	50,0	48,3	50,8	65,4	72,4
43	20,1	22,8	21,7	22,6	29,8	33,1	91	46,6	50,6	48,9	51,5	66,2	73,3
44	20,6	23,4	22,3	23,2	30,5	33,9	92	47,2	51,3	49,5	52,2	67,0	74,2
45	21,1	23,9	22,8	23,7	31,3	34,7	93	47,8	51,9	50,1	52,8	67,8	75,1
46	21,6	24,5	23,3	24,3	32,0	35,5	94	48,5	52,5	50,8	53,5	68,6	76,0
47	22,1	25,1	23,9	24,8	32,7	36,3	95	49,1	53,1	51,4	54,2	69,3	76,9
48	22,7	25,6	24,4	25,4	33,4	37,1	96	49,7	53,7	52,0	54,8	70,3	77,8
49	23,2	26,2	25,0	26,0	34,2	37,9	97	50,3	54,3	52,6	55,5	71,1	78,7
50	23,7	26,7	25,5	26,5	34,9	38,7	98	51,0	55,0	53,2	56,2	71,9	79,5
51	24,2	27,3	26,0	27,1	35,6	39,5	99	51,6	55,6	53,9	56,8	72,7	80.4
52	24,7	27,9	26,6	27,7	36,4	40,3	100	52,3	56,2	54,5	57,5	73,5	81,3

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
101	52,9	56,8	55,1	58,2	74,3	82,2
102	53,6	57,4	55,8	58,9	75,2	83,2
103	54,2	58,1	56,4	59,6	76,0	84,1
104	54,9	58,7	57,1	60,3	76,8	85,0
105	55,5	59,3	57,7	61,0	77,7	85,9
106	56,2	59,9	58,3	61,7	78,5	86,8
107	56,9	60,6	59,0	62,4	79,3	87,7
108	57,6	61,2	59,7	63,1	80,1	88,6
109	58,2	61,9	60,3	63,7	81,0	89,5
110	58,9	62,5	61,0	64,4	81,8	90,4
111	59,6	63,1	61,6	65,2	82,7	91,4
112	60,3	63,8	62,3	65,9	83,5	92,3
113	61.0	64,4	63,0	66,6	84,4	93,2
114	61,7	65,0	63,6	67,4	85,2	94,2
115	62,4	65,7	64,3	68,1	86,1	95,1
116	63,1	66,3	65,0	68,8	86,9	96,1
117	63,8	67,0	65,7	69,5	87,8	97,0
118	64,6	67,7	66,4	70,3	88,6	97,9
119	65,3	68,3	67,1	71,0	89,5	98,9
120	66,0	69,0	67,8	71,7	90,3	99,8
121	66,8	69,6	68,5	72,5	91,2	100,8
122	67,5	70,3	69,2	73,3	92,1	101,7
123	68,3	70,9	69,9	74,0	93,0	102,7
124	69,0	71,6	70,6	74,8	93,9	103,6
25 ccm Fehlingsche Lösung.						
125	69,8	72,3	71,3	75,6	94,8	104,6
126	70,6	72,9	72,0	76,3	95,6	105,5
127	71,3	73,6	72,7	77.1	96,5	106,5
128	72,1	74,3	73,5	77,9	97,4	107,4
129	72,9	74,9	74,2	78,7	98,3	108,4
30 ccm Fehlingsche Lösung.						
40	17,8	19,8	19,1	19,8	26,7	30,9
41	18,2	20,3	19,5	20,4	27,4	31,7
42	18,7	20,8	20,0	20,9	28,1	32,5
43	19,1	21,3	20,5	21,4	28,8	33,3
44	19,6	21,8	21,0	21,9	29,5	34,1
45	20,1	22,4	21,5	22,4	30,2	34,9
46	20,5	22,9	22.0	22,9	30,8	35,6
47	21,0	23,4	22,5	23,4	31,5	36,4
48	21,5	23,9	23,0	23,9	32,2	37,2
49	21,9	24,4	23,4	24,4	32,9	38,0
50	22,4	24,9	23,9	25,0	33,6	38,8
51	22,8	25,4	24,4	25,5	34,3	39,6
52	23,3	25,9	24,9	26,0	35,0	40,4
53	23,8	26,5	25,4	26,5	35,7	41,2
54	24,2	27,0	25,9	27,0	36,4	42,0
55	24,7	27,5	26,4	27,5	37,1	42,8
56	25,2	28,0	26,9	28,1	37,8	43,6
57	25,6	28,5	27,3	28,6	38,5	44,4
58	26,1	29,0	27,8	29,1	39,2	45,2
59	26,6	29,5	28,3	29,6	39,9	46,0
60	27,0	30,1	28,8	30,1	40,6	46,8

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
61	27,5	30,6	29,3	30,6	41,3	[illegible]
62	28,0	31,1	29,8	31,2	42,0	[illegible]
63	28,4	31,6	30,3	31,7	42,7	[illegible]
64	28,9	32,1	30,8	32,3	43.4	[illegible]
65	29,4	32,6	31,3	32,7	44,1	[illegible]
66	29,9	33,2	31,8	33,3	44,8	[illegible]
67	30,3	33,7	32,3	33,8	45,5	[illegible]
68	30,8	34,2	32,8	34.3	46.2	[illegible]
69	31,3	34,7	33,3	34,8	46,9	[illegible]
70	31,8	35,2	33,8	35,4	47.6	[illegible]
71	32,2	35,8	34,3	35,9	48.3	[illegible]
72	32,7	36,3	34,8	36,4	49,0	[illegible]
73	33,2	36,8	35,3	36,9	49,7	[illegible]
74	33,7	37,4	35,8	37,5	50,4	[illegible]
75	34,2	37,9	36,3	38,0	51,1	[illegible]
76	34,6	38,4	36,8	38,5	51,8	[illegible]
77	35,1	38,9	37,3	39,1	52.5	[illegible]
78	35,6	39,5	37,8	39,6	53,2	[illegible]
79	36,1	40,0	38,3	40.1	53,9	[illegible]
80	36,6	40,5	38,8	40,7	54.6	[illegible]
81	37,1	41,1	39,4	41,2	55,3	[illegible]
82	37,5	41,6	39,9	41,7	56,0	[illegible]
83	38,0	42,1	40,4	42,3	56.8	[illegible]
84	38,5	42,7	40,9	42,8	57,7	[illegible]
85	39,0	43,2	41,4	43,3	58.2	[illegible]
86	39,5	43,8	41,9	43,9	58.9	[illegible]
87	40,0	44,3	42,4	44,4	59.6	[illegible]
88	40.5	44,8	42,9	44,9	60.4	[illegible]
89	40,9	45,4	43,4	45,5	61,1	[illegible]
90	41,4	45,9	43,9	46,0	61.8	[illegible]
91	41,9	46,2	44,4	46,6	62,5	[illegible]
92	42,4	47,0	45,0	47,1	63,2	[illegible]
93	42,9	47,5	45,5	47,7	64,0	[illegible]
94	43,4	48,1	46,0	48,2	64,7	[illegible]
95	43,9	48,6	46,5	48,7	65.4	[illegible]
96	44,4	49,1	47,0	49,3	66.1	[illegible]
97	44,9	49,7	47,6	49,8	66.8	[illegible]
98	45,4	50,2	48,1	50,4	67.6	[illegible]
99	45,9	50,8	48,6	50,9	68.3	[illegible]
100	46,4	51,3	49,1	51,5	69,0	[illegible]
101	46,9	51,9	49,7	52.0	69.7	[illegible]
102	47,4	52,4	50,2	52,6	70,5	[illegible]
103	47,9	53,0	50,7	53,1	71,2	[illegible]
104	48,4	53,5	51,2	53,7	72.0	[illegible]
105	48,9	54,1	51,8	54.2	72.7	[illegible]
106	49,4	54,6	52,3	54,8	73.4	[illegible]
107	49,9	55,2	52,8	55,3	74,2	[illegible]
108	50,4	55,7	53,3	55,9	74.9	[illegible]
109	50,9	56,3	53,9	56,4	75,7	[illegible]
110	51,4	56,8	54,4	57,0	76,4	[illegible]
111	51,9	57,4	54,9	57,5	77,1	[illegible]
112	52,5	58,0	55,5	58,1	77,9	[illegible]
113	53,0	58,5	56,0	58,7	78,6	[illegible]
114	53,5	59,1	56,6	59,2	79,4	[illegible]

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invert-zucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg	Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invert-zucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
115	54,0	59,6	57,1	59,8	80,1	91,9	169	83,1	90,9	87,3	91,3	121,4	138,7
116	54,5	60,2	57,6	60,3	80,8	92,8	170	83,7	91,5	87,9	91,9	122,2	139,6
117	55,0	60,7	58,1	60,9	81,6	93,6	171	84,2	92,1	88,4	92,5	123,0	140,5
118	55,5	61,3	58,7	61,5	82,3	94,5	172	84,8	92,7	89,0	93,1	123,8	141,4
119	56,0	61,8	59,2	62,0	83,1	95,3	173	85,4	93,3	89,6	93,7	124,6	142,3
120	56,6	62,4	59,8	62,6	83,8	96,1	174	86,0	93,9	90,2	94,3	125,4	143,2
121	57,1	63,0	60,3	63,1	84,6	97,0	175	86,5	94,5	90,8	94,9	126,3	144,1
122	57,6	63,5	60,8	63,7	85,3	97,8	176	87,1	95,2	91,4	95,5	127,1	145,0
123	58,1	64,1	61,4	64,3	86,1	98,7	177	87,7	95,8	92,0	96,2	127,9	145,9
124	58,6	64,6	61,9	64,8	86,8	99,5	178	88,3	96,4	92,6	96,8	128,7	146,8
125	59,2	65,2	62,5	65,4	87,6	100,4	179	88,8	97,0	93,2	97,4	129,5	147,7
126	59,7	65,8	63,0	66,0	88,3	101,3	180	89,4	97,6	93,8	98,0	130,3	148,6
127	60,2	66,3	63,5	66,5	89,1	102,1	181	90,0	98,3	94,4	98,6	131,1	149,5
128	60,7	66,9	64,1	67,1	89,8	103,0	182	90,6	98,9	95,0	99,3	131,9	150,4
129	61,2	67,5	64,6	67,7	90,6	103,8	183	91,2	99,5	95,6	99,9	132,7	151,3
130	61,8	68,0	65,2	68,3	91,3	104,7	184	91,8	100,1	96,2	100,5	133,5	152,2
131	62,3	68,6	65,7	68,8	92,1	105,5	185	92,4	100,8	96,9	101,1	134,4	153,1
132	62,8	69,2	66,3	69,4	92,8	106,4	186	93,0	101,4	97,5	101,8	135,2	154,0
133	63,4	69,8	66,9	70,0	93,6	107,3	187	93,5	102,0	98,1	102,4	136,0	154,9
134	63,9	70,3	67,4	70,6	94,3	108,1	188	94,1	102,7	98,7	103,0	136,8	155,8
135	64,4	70,9	67,9	71,1	95,1	109,0	189	94,7	103,3	99,3	103,6	137,6	156,7
136	64,9	71,5	68,5	71,7	95,9	109,8	190	95,3	103,9	99,9	104,3	138,4	157,6
137	65,5	72,0	69,0	72,3	96,6	110,7	191	95,9	104,5	100,5	104,9	139,2	158,6
138	66,0	72,6	69,6	72,9	97,4	111,6	192	96,5	105,2	101,1	105,5	140,1	159,5
139	66,6	73,2	70,2	73,4	98,1	112,4	193	97,1	105,8	101,7	106,2	140,9	160,4
140	67,1	73,7	70,7	74,0	98,9	113,3	194	97,7	106,4	102,3	106,8	141,7	161,3
141	67,6	74,3	71,2	74,6	99,7	114,1	195	98,3	107,1	103,0	107,4	142,6	162,2
142	68,2	74,9	71,8	75,2	100,4	115,0	196	98,9	107,7	103,6	108,1	143,4	163,1
143	68,7	75,5	72,4	75,8	101,2	115,9	197	99,5	108,3	104,2	108,7	144,2	164,0
144	69,2	76,1	72,9	76,4	101,9	116,7	198	100,1	108,9	104,8	109,4	145,0	165,0
145	69,8	76,6	73,5	76,9	102,7	117,6	199	100,7	109,6	105,4	110,0	145,9	165,9
146	70,3	77,2	74,0	77,5	103,5	118,5	200	101,4	110,2	106,1	110,6	146,7	166,8
147	70,9	77,8	74,6	78,1	104,2	119,3	201	102,0	110,8	106,7	111,3	147,5	167,7
148	71,4	78,4	75,2	78,7	105,0	120,2	202	102,6	111,5	107,3	111,9	148,4	168,7
149	72,0	79,0	75,8	79,3	105,7	121,1	203	103,2	112,1	107,9	112,6	149,2	169,6
150	72,5	79,6	76,3	79,9	106,5	121,9	204	103,8	112,8	108,6	113,2	150,0	170,5
151	73,0	80,2	76,9	80,5	107,3	122,8	205	104,4	113,4	109,2	113,9	150,9	171,5
152	73,6	80,7	77,4	81,1	108,1	123,7	206	105,0	114,4	109,8	114,5	151,7	172,4
153	74,1	81,3	78,0	81,6	108,8	124,6	207	105,7	114,7	110,5	115,2	152,5	173,3
154	74,7	81,9	78,6	82.2	109,6	125,2	208	106,3	115,4	111,1	115,8	153,3	174,2
155	75,2	82,5	79,1	82,8	110,4	126,3	209	106,9	116.0	111,7	116,5	154,2	175,2
156	75,8	83,1	79,7	83,4	111,2	127,2	210	107,5	116,7	112,4	117,1	155,0	176,1
157	76,4	83,7	80,3	84,0	112,0	128,1	211	108,2	117,3	113,0	117,8	155,9	177,0
158	76,9	84,3	80,9	84,6	112,7	129,0	212	108,8	118,0	113,7	118,5	156,7	178,0
159	77,5	84,9	81,5	85,2	113,5	129,9	213	109,4	118,6	114,3	119,1	157,6	178,9
160	78,0	85,5	82,0	85,8	114,3	130,7	214	110,1	119,2	114,9	119,8	158,4	179,8
161	78,6	86,1	82,6	86,4	115,1	131,6	215	110,7	119,9	115,6	120,4	159,3	180,8
162	79,2	86,7	83,2	87,0	115,9	132,5	216	111,1	120,5	116,2	121,1	160,1	181,7
163	79,7	87,3	83,8	87,6	116,7	133,4	217	112,0	121,2	116,9	121,8	161,0	182,7
164	80,3	87,9	84,4	88,2	117,5	134,3	218	112,6	121,9	117,5	122,4	161,8	183,6
165	80,8	88,5	84,9	88,8	118,3	135,2	219	113,3	122,5	118,2	123,1	162,7	184,6
166	81,4	89,1	85,5	89,4	119,0	136,0	220	113,9	123,2	118,8	123,8	163,5	185,5
167	82,0	89,7	86,1	90,0	119,8	136,9	221	114,5	123,9	119,5	124,4	164,4	186,5
168	82,5	90,3	86,7	90,7	120,6	137,8	222	115,2	124,6	120,2	125,1	165,2	187,4

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
223	115,8	125,2	120,8	125,8	166,1	188,4
224	116,5	125,9	121,5	126,5	167,0	189,3
225	117,1	126,6	122,1	127,2	167,9	190,3
226	117,8	127,2	122,8	127,8	168,7	191,2
227	118,4	127,9	123,4	128,5	169,6	192,2
228	119,1	128,6	124,4	129,2	170,5	193,1
229	119,7	129,3	124,8	129,9	171,3	194,1
230	120,4	130,0	125,5	130,5	172,2	195,1
231	121,1	130,6	126,1	131,2	173,1	196,0
232	121,8	131,3	126,8	131,9	174,0	197,0
233	122,4	132,0	127,5	132,6	174,8	197,9
234	123,1	132,7	128,2	133,3	175,7	198,9
235	123,8	133,4	128,9	134,0	176,6	199,9
236	124,4	134,1	129,5	134,7	177,5	200,8
237	125,1	134,8	130,2	135,4	178,4	201,8
238	125,8	135,5	130,9	136,1	179,2	202,7
239	126,5	136,1	131,6	136,8	180,1	203,7
240	127,1	136,8	132,2	137,5	181,0	204,7
241	127,8	137,5	132,9	138,2	181,9	205,6
242	128,5	138,2	133,6	138,9	182,8	206,6
243	129,2	138,9	134,3	139,6	183,7	207,6
244	129,9	139,6	135,0	140,3	184,6	208,5
245	130,6	140,3	135,7	141,0	185,5	209,5
246	131,3	141,0	136,4	141,7	186,3	210,5
247	132,0	141,7	137,1	142,4	187,2	211,5
248	132,7	142,4	137,8	143,1	188,1	212,4
249	133,4	143,5	138,5	143,8	189,0	213,4
250	134,1	143,8	139,2	144,5	189,9	214,4
251	134,8	144,5	139,9	145,2	190,8	215,4
252	135,5	145,2	140,6	146,0	191,7	216,4
253	136,2	146,0	141,4	146,7	192,6	217,4
254	136,9	146,7	142,1	147,8	193,5	218,3
255	137,6	147,7	142,8	148,1	194,5	219,3
256	138,3	148,1	143,5	148,9	195,4	220,3
257	139,1	148,8	144,2	149,6	196,3	221,3
258	139,8	149,5	144,9	150,3	197,2	222,3
259	140,5	150,2	145,6	151,0	198,1	223,3
260	141,2	150,9	146,3	151,8	199,0	224,3
261	142,0	151,6	147,1	152,5	199,9	225,3
262	142,7	152,3	147,8	153,2	200,8	226,3

50 ccm Fehlingsche Lösung.

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
100	44,7	49,1	47,2	49,5	71,4	82,9
101	45,1	49,6	47,7	50,0	72,1	83,7
102	45,6	50,2	48,2	50,5	72,9	84,5
103	46,1	50,7	48,7	51,0	73,6	85,4
104	46,5	51,2	49,2	51,5	74,3	86,2
105	47,0	51,7	49,7	52,0	75,1	87,1
106	47,5	52,2	50,2	52,6	75,8	87,9
107	48,0	52,7	50,7	53,1	76,5	88,8
108	48,4	53,2	51,2	53,6	77,2	89,6
109	48,9	53,8	51,7	54,1	78,0	90,5
110	49,4	54,3	52,2	54,6	78,7	91,3
111	49,8	54,8	52,6	55,1	79,4	92,2
112	50,3	55,3	53,1	55,7	80,2	93,0
113	50,8	55,8	53.6	56,2	80,9	93.9
114	51,2	56,3	54,1	56,7	81,7	94.7
115	51,7	56,8	54,6	57,2	82,4	95,6
116	52,2	57,4	55,1	57,7	83,1	96.4
117	52,7	57,9	55,6	58,3	83,9	97,3
118	53,1	58,4	56,1	58,8	84,6	98,1
119	53,6	58,9	56,6	59,3	85,4	99,0
120	54,1	59,4	57,1	59,8	86,1	99,8
121	54,6	59,9	57,6	60,3	86,8	100,7
122	55,0	60,5	58,1	60,9	87,6	101.6
123	55,5	61,0	58,6	61,4	88,3	102,
124	56,0	61,5	59,1	61,9	89,1	103,
125	56,5	62,0	59,6	62,4	89,8	104,1
126	56,9	62,5	60,0	62,9	90,5	105,
127	57,4	63,1	60,5	63,5	91,3	105,8
128	57,9	63,6	61,0	64,0	92,0	106,
129	58,4	64,1	61,5	64,5	92,8	107,
130	58,8	64,6	62,0	65,0	93,5	108,
131	59,3	65,2	62,5	65,6	94,2	109,
132	59,8	65,7	63,0	66,1	95,0	110,
133	60,3	66,2	63,5	66,6	95,7	111,
134	60.8	66,7	64,0	67,2	96,5	111,
135	61,2	67,2	64,5	67,7	97,2	112,
136	61,7	67,8	65,0	68,2	97,9	113
137	62,2	68,3	65,5	68,7	98,7	114
138	62,7	68,8	66,0	69,3	99,0	115
139	63,2	69,3	66,5	69,8	100,2	116
140	63,7	69,8	67,0	70,3	100,9	117
141	64,1	70,4	67,5	70,9	101,7	117
142	64,6	70,9	68,0	71,4	102,4	118
143	65,1	71,4	68,5	71,9	103,2	119
144	65,6	72,0	69.1	72,4	103,9	120
145	66,1	72,5	69,6	73,0	104,7	121
146	66,6	73,0	70,1	73,5	105,4	122
147	67,1	73,6	70,6	74,0	106,2	123
148	67,5	74,1	71,1	74,6	106,9	123
149	68,0	74,6	71,6	75,1	107,7	124
150	68,5	75.2	72,1	75,6	108,4	125
151	69,0	75,7	72,6	76,2	109,2	126
152	69,5	76.2	73,1	76,7	109,9	127
153	70,0	76,7	73,6	77,2	110,7	128
154	70,5	77,3	74,2	77,8	111,4	129
155	71,0	77,8	74,7	78,3	112,2	130
156	71,5	78,3	75,2	78,9	112,9	130
157	71,9	78,9	75,7	79,4	113,7	131
158	72,4	79,4	76,2	79,9	114,4	132
159	72,9	79,9	76,7	80,5	115,2	133
160	73,4	80,5	77,2	81,0	115,9	134
161	73,9	81,0	77,7	81,5	116,7	135
162	74,4	81,5	78,2	82,1	117,4	136
163	74,9	82,1	78,8	82,6	118,2	136
164	75,4	82,6	79,3	83,2	118,9	137
165	75,9	83,2	79,8	83,7	119,7	138

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg	Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
166	76,4	83,7	80,1	84,2	120,4	139,5	220	103,9	113,5	109,0	114,2	161,5	187,2
167	76,9	84,2	80,8	84,8	121,2	140,4	221	104,4	114,0	109,5	114,8	162,3	188,1
168	77,4	84,8	81,4	85,3	121,9	141,3	222	105,0	114,6	110,1	115,3	163,1	189,0
169	77,9	85,3	81,9	85,9	122,7	142,1	223	105,5	115,2	110,6	115,9	163,8	189,9
170	78,4	85,9	82,4	86,4	123,4	143,0	224	106,0	115,7	111,1	116,5	164,6	190,8
171	78,9	86,4	82,9	87,0	124,2	143,9	225	106,6	116,3	111,7	117,0	165,4	191,7
172	79,4	86,9	83,4	87,5	124,9	144,8	226	107,1	116,9	112,3	117,6	166,2	192,6
173	79,9	87,5	84,0	88,0	125,7	145,6	227	107,6	117,5	112,8	118,2	167,0	193,5
174	80,4	88,0	84,5	88,6	126,4	146,5	228	108,1	118,0	113,3	118,7	167,7	194,4
175	80,9	88,6	85,0	89,1	127,2	147,4	229	108,7	118,6	113,9	119,3	168,5	195,3
176	81,4	89,1	85,5	89,7	127,9	148,3	230	109,2	119,2	114,5	119,9	169,3	196,2
177	81,9	89,6	86,0	90,2	128,7	149,2	231	109,7	119,7	115,0	120,5	170,1	197,1
178	82,4	90,2	86,6	90,8	129,4	150,0	232	110,3	120,3	115,6	121,0	170,9	198,0
179	82,9	90,7	87,1	91,3	130,2	150,9	233	110,8	120,9	116,1	121,6	171,6	198,9
180	83,4	91,3	87,6	91,9	130,9	151,8	234	111,3	121,4	116,6	122,2	172,4	199,8
181	83,9	91,8	88,1	92,4	131,7	152,7	235	111,9	122,0	117,2	122,8	173,2	200,7
182	84,4	92,4	88,7	93,0	132,4	153,5	236	112,4	122,6	117,8	123,3	174,0	201,6
183	84,9	92,9	89,2	93,5	133,2	154,4	237	112,9	123,2	118,3	123,9	174,8	202,5
184	85,4	93,5	89,7	94,1	133,9	155,3	238	113,5	123,7	118,9	124,5	175,5	203,4
185	85,9	94,0	90,2	94,6	134,7	156,2	239	114,0	124,3	119,4	125,1	176,3	204,3
186	86,4	94,6	90,8	95,2	135,5	157,1	240	114,5	124,9	120,0	125,7	177,1	205,2
187	86,9	95,1	91,3	95,7	136,2	157,9	241	115,1	125,4	120,5	126,2	177,9	206,1
188	87,4	95,7	91,8	96,3	137,0	158,8	242	115,6	126,0	121,1	126,8	178,7	207,0
189	87,9	96,2	92,3	96,8	137,7	159,7	243	116,2	126,6	121,7	127,4	179,4	207,9
190	88,4	96,8	92,9	97,4	138,5	160,6	244	116,7	127,2	122,2	128,0	180,2	208,8
191	88,9	97,3	93,4	97,9	139,3	161,5	245	117,2	127,8	122,8	128,6	181,0	209,7
192	89,4	97,9	93,9	98,5	140,0	162,3	246	117,8	128,3	123,3	129.1	181,8	210,6
193	90,0	98,4	94,5	99,0	140,8	163,2	247	118,3	128,9	123,9	129,7	182,6	211,5
194	90,5	99,0	95,0	99,6	141,5	164,1	248	118,9	129,5	124,5	130,3	183,3	212,4
195	91,0	99.5	95,5	100,2	142,3	165,0	249	119,4	130,1	125,0	130,9	184,1	213,4
196	91,5	100,1	96,1	100,7	143,1	165,9	250	119,9	130,7	125,6	131,5	184,9	214,3
197	92,0	100,6	96,6	101,3	143,8	166,8	251	120,5	131,3	126,2	132,1	185,7	215,2
198	92,5	101,2	97,1	101,8	144,6	167,6	252	121,0	131,8	126,7	132,7	186,5	216,1
199	93,0	101,7	97,6	102,4	145,3	168,5	253	121,6	132,4	127,3	133,2	187,2	217,0
200	93,5	102,3	98,2	102,9	146,1	169,4	254	122,1	133,0	127,8	133,8	188,0	217,9
201	94,1	102,8	98,7	103,5	146,9	170,3	255	122,7	133,6	128,4	134,4	188,8	218,8
202	94,6	103,4	99,3	104,1	147,6	171,2	256	123,2	134,2	129,0	135,0	189,6	219,7
203	95,1	103,9	99,8	104,6	148,4	172,1	257	123,8	134,7	129,5	135,6	190,4	220,6
204	95,6	104,5	100,3	105,2	149,2	173,0	258	124,3	135,3	130,1	136,2	191,1	221,5
205	96,1	105,0	100,8	105,7	150,0	173,8	259	124,9	135,9	130,7	136,8	191,9	222,4
206	96,6	105,6	101,4	106,3	150,7	174,7	260	125,4	136,5	131,2	137,4	192,7	223,3
207	97,2	106,2	102,0	106,9	151,5	175,6	261	126,0	137,1	131,8	138,0	193,5	224,3
208	97,7	106,7	102,5	107,4	152,3	176,5	262	126,5	137,7	132,4	138,6	194,3	225,2
209	98,2	107,3	103.0	108,0	153,0	177,4	263	127,1	138,3	133,0	139,1	195,1	226,1
210	98,7	107,9	103,6	108,5	153,8	178,3	264	127,6	138,8	133,5	139,7	195,9	227,0
211	99,2	108,4	104,1	109,1	154,6	179,2	265	128,2	139,4	134,1	140,3	196,7	227,9
212	99,7	109,0	104,6	109,2	155,3	180,1	266	128,7	140,0	134,6	140,9	197,4	228,8
213	100,3	109,5	105,2	110,2	156,1	181,0	267	129,3	140,6	135,2	141,5	198,2	229,7
214	100,8	110,1	105,7	110,8	156,9	181,9	268	129,9	141,2	135,8	142,1	199,0	230,7
215	101,3	110,7	106,3	111,4	157,7	182,8	269	130,4	141,8	136,4	142,7	199,8	231,6
216	101,8	111,2	106,8	111,9	158,4	183,6	270	131,0	142,4	137,0	143,3	200,6	232,5
217	102,4	111,8	107,4	112,5	159,2	184,5	271	131,5	143,0	137,5	143,9	201,4	233,4
218	102,9	112,3	107,9	113,1	160,0	185,4	272	132,1	143,6	138,1	144,5	202,2	234,3
219	103,4	112,9	108,4	113,6	160,7	186,3	273	132,6	144,2	138,7	145,1	203,0	235,2

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invert-zucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg	Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invert-zucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
274	133,2	144,8	139,3	145,7	203,8	236,2	328	164,6	177,9	171,5	179,1	247,4	286,
275	133,8	145,4	139,9	146,3	204,6	237,1	329	165,2	178,5	172,1	179,7	248,2	287,
276	134,3	146,0	140,4	146,9	205,4	238,0	330	165,8	179,1	172,7	180,3	249,0	288,
277	134,9	146,6	141,0	147,5	206,2	238,9	331	166,4	179,8	173,4	181,0	249,8	289,
278	135,5	147,1	141,6	148,1	207,0	239,8	332	167,0	180,4	174,0	181,6	250,6	290,
279	136,0	147,7	142,1	148,7	207,8	240,8	333	167,6	181,0	174,6	182,3	251,5	291,
280	136,6	148,3	142,7	149,3	208,6	241,7	334	168,2	181,7	175,2	182,9	252,3	292,
281	137,2	148,9	143,3	149,9	209,4	242,6	335	168,9	182,3	175,9	183.5	253,1	293,
282	137,7	149,5	143,9	150,5	210,2	243,5	336	169,5	182,9	176,5	184,2	253,9	294,
283	138,3	150,1	144,5	151,1	211,0	244,5	337	170,1	183,6	177,1	184,8	254,7	295,
284	138,9	150,7	145,1	151,7	211,8	245,4	338	170,7	184,2	177,7	185,5	255,6	296,
285	139,4	151,3	145,6	152,4	212,6	246,3	339	171,3	184,8	178,3	186,1	256,4	297,
286	140,0	151,9	146,2	153,0	213,4	247,2	340	171,9	185,5	179,0	186,8	257,2	297,
287	140,6	152,5	146,8	153,6	214,2	248,2	341	172,5	186,1	179,6	187,4	258,0	298,
288	141.1	153,1	147,4	154,2	215,0	249,1	342	173,2	186,7	180,2	188,1	258.8	299,
289	141,7	153,7	148,0	154,8	215,8	250,0	343	173,8	187,4	180,9	188,7	259,7	300,
290	142,3	154,3	148,6	155,4	216,6	251,0	344	174,4	188,0	181,5	189,4	260,5	301,
291	142,9	154,9	149,2	156,0	217,4	251,9	345	175,0	188,7	182,1	190,0	261,3	302,
392	143,4	155,6	149,8	156,6	218,2	252,8	346	175,6	189,3	182,7	190,7	262,1	303,
293	144,0	156,2	150,4	157,2	219,0	253,7	347	176,3	190,0	183,4	191,3	262,9	304,
294	144,6	156,8	151,0	157,8	219,8	254,7	348	176,9	190,6	184,0	192,0	263,8	305,
295	145,1	157,4	151,5	158,5	220,6	255,6	349	177,5	191,3	184,7	192,6	264,6	306,
296	145,7	158,0	152,1	159,1	221,4	256,5	350	178,1	191,9	185,3	193,3	265,4	307,
297	146,3	158,6	152,7	159,7	222,2	257,5	351	178.7	192,6	185,9	193,9	266,2	308,
298	146,9	159,2	153,3	160,3	223,0	258,4	352	179,4	193,2	186,6	194,6	267,1	309.
299	147,5	159,8	153,9	160,9	223,8	259,3	353	180,0	193,8	187,2	195,2	267,9	310,
300	148,0	160,4	154,5	161,5	224,6	260,2	354	180,6	194,5	187,8	195,9	268,7	311,
301	148,6	161,0	155,1	162,2	225,4	261,2	355	181,3	195,1	188,5	196,5	269,6	312,
302	149,2	161,7	155,7	162,8	226,2	262,1	356	181,9	195,8	189,1	197,2	270,4	313,
303	149,8	162,3	156,3	163,4	227,0	263,0	357	182,5	196,4	189,7	197,9	271,2	314,
304	150,4	162,9	156,9	164,0	227,8	264,0	358	183,2	197,1	190,4	198,5	272,0	315,
305	150,9	163,5	157,5	164,6	228,7	264,9	359	183,8	197,7	191,0	199,2	272,9	316,
306	151,5	164,1	158,1	165,3	229,5	265,8	360	184,4	198,4	191,7	199,8	273,7	317,
307	152,1	164,8	158,7	165,9	230,3	266,8	361	185,1	199,0	192,3	200,5	274,5	318,
308	152,7	165,4	159,3	166,5	231,1	267,7	362	185,7	199,7	193,0	201,2	275,4	319,
309	153,3	166,0	159,9	167,1	231,9	268,6	363	186,3	200,4	193,6	201,8	276,2	319,
310	153,9	166,6	160,5	167,7	232,7	269,6	364	187,0	201,0	194,3	202,5	277,1	320.
311	154,5	167,2	161,1	168,4	233,5	270,5	365	187,6	201,7	194,9	203,2	277,9	321,
312	155,1	167,8	161,7	169,0	234,3	271,5	366	188,3	202,4	195,6	203,8	278,7	322.
313	155,6	168,5	162,3	169,6	235,1	272,4	367	188,9	203,0	196,2	204,5	279,6	323,
314	156,2	169,1	162,9	170,2	235,9	273,3	368	189,5	203,7	196,9	205,2	280,4	324,
315	156,8	169,7	163,5	170,9	236,8	274,3	369	190,2	204,3	197,5	205,8	281,3	325,
316	157,4	170,3	164,1	171,5	237,6	275,2	370	190,8	205,0	198,2	206,5	282,1	326,
317	158,0	170,9	164,7	172,1	238,4	276,2	371	191,5	205,7	198,9	207,2	282,9	327,
318	158,6	171,6	165,4	172,7	239,2	277,1	372	192,1	206,3	199,5	207,9	283,8	328.
319	159,2	172,2	166,0	173,4	240,0	278,0	373	192,8	207,0	200,2	208,5	284.6	329.
320	159,8	172,8	166,6	174,0	240,8	279,0	374	193,4	207,7	200,8	209,2	285,5	330,
321	160,4	173,4	167,2	174,6	241,6	279,9	375	194,1	208,3	201,5	209,9	286,3	331.
322	161,0	174,1	167,8	175,3	242,4	280,9	376	194.7	209,0	202,1	210,6	287,1	332,
323	161.6	174,7	168,4	175,9	243,3	281,8	377	195,4	209,7	202,8	211,2	288,0	333.
324	162,2	175,3	169,0	176,5	244,1	282,7	378	196,0	210,3	203,4	211,9	288,8	334,
325	162,8	176,0	169,7	177,2	244,9	283,7	379	196,7	211,0	204,1	212,6	289,7	335,
326	163,4	176,6	170,3	177,8	245,7	284,6	380	197,3	211,7	204,8	213,3	290,5	336.
327	164,0	177,2	170,9	178,4	246,5	285,6	381	198,0	212,3	205,4	213,9	291,4	337,

Kupfer mg	Glukose mg	Fruktose mg	Invertzucker mg	Galaktose mg	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ mg	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
382	198,7	213,0	206,1	214,6	292,2	338,3
383	199,3	213,7	206,8	215,3	293,1	339,3
384	200,0	214,4	207,5	216,0	293,9	340,3
385	200,6	215,1	208,1	216,7	294,8	341,3
386	201,3	215,7	208,8	217,4	295,6	342,3
387	202,0	216,4	209,5	218,1	296,5	343,2
388	202,6	217,1	210,1	218,7	297,3	344,2
389	203,3	217,8	210,8	219,4	298,2	345,2
390	204,0	218,5	211,5	220,1	299,0	346,2
391	204,6	219,2	212,2	220,8	299,9	347,2
392	205,3	219,8	212,8	221,5	300,7	348,1
393	206,0	220,5	213,5	222,2	301,6	349,1
394	206,7	221,2	214,2	222,9	302,4	350,1
395	207,3	221,9	214,9	223,6	303,3	351,1
396	208,0	222,6	215,6	224,3	304,1	352,1
397	208,7	223,3	216,3	225,0	305,0	353,0
398	209,4	223,9	216,9	225,7	305,8	354,0
399	210,0	224,6	217,6	226,4	306,7	355,0
400	210,7	225,3	218,3	227,1	307,5	356,0
401	211,4	226,0	219,0	227,8	308,4	357,0
402	212,1	226,7	219,7	228,5	309,3	358,0
403	212,8	227,4	220,4	229,2	310,1	358,9
404	213,5	228,1	221,1	229,9	310,9	359,9
405	214,1	228,8	221,7	230,6	311,8	360,9
406	214,8	229,5	222,4	231,3	312,6	361,9
407	215,5	230,2	223,1	232,0	313,5	362,9
408	216,2	230,9	223.8	232,7	314,3	363,9
409	216,9	231,6	224,5	233,4	315,2	364,9
410	217,6	232,3	225,2	234,1	316,0	365,9
411	218,3	233,0	225,9	234,8	316,9	366,8
412	219,0	233,7	226,6	235,5	317,7	367,8
413	219,7	234,4	227,3	236,3	318,6	368,8
414	220,4	235,1	228,0	237,0	319,4	369,8
415	221,1	235,8	228,7	237,7	320,3	370,8
416	221,8	236,5	229,4	238,4	321,2	371,8
417	222,5	237,2	230,1	239,1	322,0	372,8
418	223,2	237,9	230,8	239,8	322,9	373,8
419	223,9	238,6	231,5	240,5	323,7	374,8
420	224,6	239,4	232,3	241,2	324.6	375.8
421	225,3	240,1	233,3	242,0	325,5	376,8
422	226,0	240,8	233,7	242,7	326,3	377,8
423	226,8	241,5	234,4	243,4	327,2	378,8
424	227,5	242,2	235,1	244,1	328,1	379,8
425	228,2	243,0	235,9	244,9	329,0	380,8
426	228,9	243,7	236,6	245,6	329,8	381,8
427	229,6	244,4	237,3	246,3	330,7	382.8
428	230,3	245,1	238,0	247,1	331,6	383,8
429	231,1	245,9	238,8	247,8	332,4	384,8
430	231,8	246,6	239.5	248,5	333,3	385,8
431	232,5	247,3	240,2	249,3	334,2	386,8
432	233,2	248.0	240,9	250,0	335,1	387,8
433	234,0	248,7	241,6	250,8	335,9	388,8
434	234,7	249,5	242.4	251,5	336,8	389,9

Tabelle Xa.

Bestimmung der Pentosen und Pentosane aus dem Phlorogluzid nach **Tollens** und **Kröber**[1]) (vergl. S. 244).

1. Phlorogluzid g	2. Furfurol g	3. Arabinose g	4. Araban g	5. Xylose g	6. Xylan g	7. Pentose g	8. Pentosan g
0,030	0,0182	0,0391	0,0344	0,0324	0,0285	0,0358	0,0315
0,031	0,0188	0,0402	0,0354	0,0333	0,0293	0,0368	0,0324
0,032	0,0193	0,0413	0,0363	0,0342	0,0301	0,0378	0,0333
0,033	0,0198	0,0424	0,0373	0,0352	0,0309	0,0388	0,0341
0,034	0,0203	0,0435	0,0383	0,0361	0,0317	0,0398	0,0350
0,035	0,0209	0,0446	0,0393	0,0370	0,0326	0,0408	0,0359
0,036	0,0214	0,0457	0,0402	0,0379	0,0334	0,0418	0,0368
0,037	0,0219	0,0468	0,0412	0,0388	0,0342	0,0428	0,0377
0,038	0,0224	0,0479	0,0422	0,0398	0,0350	0,0439	0,0386
0,039	0,0229	0,0490	0,0431	0,0407	0,0358	0,0449	0,0395
0,040	0,0235	0,0501	0,0441	0,0416	0,0366	0,0459	0,0404
0,041	0,0240	0,0512	0,0451	0,0425	0,0374	0,0469	0,0413
0,042	0,0245	0,0523	0,0460	0,0434	0,0382	0,0479	0,0422
0,043	0,0250	0,0534	0,0470	0,0443	0,0390	0,0489	0,0431
0,044	0,0255	0,0545	0,0480	0,0452	0,0398	0,0499	0,0440
0,045	0,0260	0,0556	0,0490	0,0462	0,0406	0,0509	0,0448
0,046	0,0266	0,0567	0,0499	0,0471	0,0414	0,0519	0,0457
0,047	0,0271	0,0578	0,0509	0,0480	0,0422	0,0529	0,0466
0,048	0,0276	0,0589	0,0519	0,0489	0,0430	0,0539	0,0475
0,049	0,0281	0,0600	0,0528	0,0498	0,0438	0,0549	0,0484
0,050	0,0286	0,0611	0,0538	0,0507	0,0446	0,0559	0,0492
0,051	0,0292	0,0622	0,0548	0,0516	0,0454	0,0569	0,0501
0,052	0,0297	0,0633	0,0557	0,0525	0,0462	0,0579	0,0510
0,053	0,0302	0,0644	0,0567	0,0534	0,0470	0,0589	0,0519
0,054	0,0307	0,0655	0,0576	0,0543	0,0478	0,0599	0,0228
0,055	0,0312	0,0666	0,0586	0,0553	0,0486	0,0610	0,0537
0,056	0,0318	0,0677	0,0596	0,0562	0,0494	0,0620	0,0546
0,057	0,0323	0,0688	0,0605	0,0571	0,0502	0,0630	0,0555
0,058	0,0328	0,0699	0,0615	0,0580	0,0510	0,0640	0,0564
0,059	0,0333	0,0710	0,0624	0,0589	0,0518	0,0650	0,0573
0,060	0,0338	0,0721	0,0634	0,0598	0,0526	0,0660	0,0581
0,061	0,0344	0,0732	0,0644	0,0607	0,0534	0,0670	0,0590
0,062	0,0349	0,0743	0,0653	0,0616	0,0542	0,0680	0,0599
0,063	0,0354	0,0754	0,0663	0,0626	0,0550	0,0690	0,0608
0,064	0,0359	0,0765	0,0673	0,0635	0,0558	0,0700	0,0617
0,065	0,0364	0,0776	0,0683	0,0644	0,0567	0,0710	0,0625
0,066	0,0370	0,0787	0,0692	0,0653	0,0575	0,0720	0,0634
0,067	0,0375	0,0798	0,0702	0,0662	0,0583	0,0730	0,0643
0,068	0,0380	0,0809	0,0712	0,0672	0,0591	0,0741	0,0652
0,069	0,0385	0,0820	0,0721	0,0681	0,0599	0,0751	0,0661
0,070	0,0390	0,0831	0,0731	0,0690	0,0607	0,0761	0,0670
0,071	0,0396	0,0842	0,0741	0,0699	0,0615	0,0771	0,0679
0,072	0,0401	0,0853	0,0750	0,0708	0,0623	0,0781	0,0688
0,073	0,0406	0,0864	0,0760	0,0717	0,0631	0,0791	0,0697
0,074	0,0411	0,0875	0,0770	0,0726	0,0639	0,0801	0,0706
0,075	0,0416	0,0886	0,0780	0,0736	0,0647	0,0811	0,0714
0,076	0,0422	0,0897	0,0789	0,0745	0,0655	0,0821	0,0722
0,077	0,0427	0,0908	0,0799	0,0754	0,0663	0,0831	0,0731
0,078	0,0432	0,0916	0,0809	0,0763	0,0671	0,0841	0,0740
0,079	0,0437	0,0930	0,0818	0,0772	0,0679	0,0851	0,0749

[1]) Journ. f. Landw. 1900, 48, 379.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Phloro-gluzid g	Furfurol g	Arabinose g	Araban g	Xylose g	Xylan g	Pentose g	Pentosan g
0,080	0,0442	0,0941	0,0828	0,0781	0,0687	0,0861	0,0758
0,081	0,0448	0,0952	0,0838	0,0790	0,0695	0,0871	0,0767
0,082	0,0453	0,0963	0,0847	0,0799	0,0703	0,0881	0,0776
0,083	0,0458	0,0974	0,0857	0,0808	0,0711	0,0891	0,0785
0,084	0,0463	0,0985	0,0867	0,0817	0,0719	0,0901	0,0794
0,085	0,0468	0,0996	0,0877	0,0827	0,0727	0,0912	0,0803
0,086	0,0474	0,1007	0,0886	0,0836	0,0735	0,0922	0,0812
0,087	0,0479	0,1018	0,0896	0,0845	0,0743	0,0932	0,0821
0,088	0,0484	0,1029	0,0906	0,0854	0,0751	0,0942	0,0830
0,089	0,0489	0,1040	0,0915	0,0863	0,0759	0,0952	0,0838
0,090	0,0494	0,1051	0,0925	0,0872	0,0767	0,0962	0,0847
0,091	0,0499	0,1062	0,0935	0,0881	0,0775	0,0972	0,0856
0,092	0,0505	0,1073	0,0944	0,0890	0,0783	0,0982	0,0865
0,093	0,0510	0,1084	0,0954	0,0900	0,0791	0,0992	0,0874
0,094	0,0515	0,1095	0,0964	0,0909	0,0800	0,1002	0,0883
0,095	0,0520	0,1106	0,0974	0,0918	0,0808	0,1012	0,0891
0,096	0,0525	0,1117	0,0983	0,0927	0,0816	0,1022	0,0899
0,097	0,0531	0,1128	0,0993	0,0936	0,0824	0,1032	0,0908
0,098	0,0536	0,1139	0,1003	0,0946	0,0832	0,1043	0,0917
0,099	0,0541	0,1150	0,1012	0,0955	0,0840	0,1053	0,0926
0,100	0,0546	0,1161	0,1022	0,0964	0,0848	0,1063	0,0935
0,101	0,0551	0,1171	0,1032	0,0973	0,0856	0,1073	0,0944
0,102	0,0557	0,1182	0,1041	0,0982	0,0864	0,1083	0,0953
0,103	0,0562	0,1193	0,1051	0,0991	0,0872	0,1093	0,0962
0,104	0,0567	0,1204	0,1060	0,1000	0,0880	0,1103	0,0971
0,105	0,0572	0,1215	0,1070	0,1010	0,0888	0,1113	0,0979
0,106	0,0577	0,1226	0,1080	0,1019	0,0896	0,1123	0,0988
0,107	0,0582	0,1237	0,1089	0,1028	0,0904	0,1133	0,0997
0,108	0,0588	0,1248	0,1099	0,1037	0,0912	0,1143	0,1006
0,109	0,0593	0,1259	0,1108	0,1046	0,0920	0,1153	0,1015
0,110	0,0598	0,1270	0,1118	0,1055	0,0928	0,1163	0,1023
0,111	0,0603	0,1281	0,1128	0,1064	0,0936	0,1173	0,1032
0,112	0,0608	0,1292	0,1137	0,1073	0,0944	0,1183	0,1041
0,113	0,0614	0,1303	0,1147	0,1082	0,0952	0,1193	0,1050
0,114	0,0619	0,1314	0,1156	0,1091	0,0960	0,1203	0,1059
0,115	0,0624	0,1325	0,1166	0,1101	0,0968	0,1213	0,1067
0,116	0,0629	0,1336	0,1176	0,1110	0,0976	0,1223	0,1076
0,117	0,0634	0,1347	0,1185	0,1119	0,0984	0,1233	0,1085
0,118	0,0640	0,1358	0,1195	0,1128	0,0992	0,1243	0,1094
0,119	0,0645	0,1369	0,1204	0,1137	0,1000	0,1253	0,1103
0,120	0,0650	0,1380	0,1214	0,1146	0,1008	0,1263	0,1111
0,121	0,0655	0,1391	0,1224	0,1155	0,1016	0,1273	0,1120
0,122	0,0660	0,1402	0,1233	0,1164	0,1024	0,1283	0,1129
0,123	0,0665	0,1413	0,1243	0,1173	0,1032	0,1293	0,1138
0,124	0,0671	0,1424	0,1253	0,1182	0,1040	0,1303	0,1147
0,125	0,0676	0,1435	0,1263	0,1192	0,1049	0,1314	0,1156
0,126	0,0681	0,1446	0,1272	0,1201	0,1057	0,1324	0,1165
0,127	0,0686	0,1457	0,1282	0,1210	0,1065	0,1334	0,1174
0,128	0,0691	0,1468	0,1292	0,1219	0,1073	0,1344	0,1183
0,129	0,0697	0,1479	0,1301	0,1228	0,1081	0,1354	0,1192
0,130	0,0702	0,1490	0,1311	0,1237	0,1089	0,1364	0,1201
0,131	0,0707	0,1501	0,1321	0,1246	0,1097	0,1374	0,1210
0,132	0,0712	0,1512	0,1330	0,1255	0,1105	0,1384	0,1219
0,133	0,0717	0,1523	0,1340	0,1264	0,1113	0,1394	0,1227
0,134	0,0723	0,1534	0,1350	0,1273	0,1121	0,1404	0,1236

1. Phloro-gluzid g	2. Furfurol g	3. Arabinose g	4. Araban g	5. Xylose g	6. Xylan g	7. Pentose g	8. Pentosan g
0,135	0,0728	0,1545	0,1360	0,1283	0,1129	0,1414	0,1244
0,136	0,0733	0,1556	0,1369	0,1292	0,1137	0,1424	0,1253
0,137	0,0738	0,1567	0,1379	0,1301	0,1145	0,1434	0,1262
0,138	0,0743	0,1578	0,1389	0,1310	0,1153	0,1444	0,1271
0,139	0,0748	0,1589	0,1398	0,1319	0,1161	0,1454	0,1280
0,140	0,0754	0,1600	0,1408	0,1328	0,1169	0,1464	0,1288
0,141	0,0759	0,1611	0,1418	0,1337	0,1177	0,1474	0,1297
0,142	0,0764	0,1622	0,1427	0,1346	0,1185	0,1484	0,1306
0,143	0,0769	0,1633	0,1437	0,1355	0,1193	0,1494	0,1315
0,144	0,0774	0,1644	0,1447	0,1364	0,1201	0,1504	0,1324
0,145	0,0780	0,1655	0,1457	0,1374	0,1209	0,1515	0,1333
0,146	0,0785	0,1666	0,1466	0,1383	0,1217	0,1525	0,1342
0,147	0,0790	0,1677	0,1476	0,1392	0,1225	0,1535	0,1351
0,148	0,0795	0,1688	0,1486	0,1401	0,1233	0,1545	0,1360
0,149	0,0800	0,1699	0,1495	0,1410	0,1241	0,1555	0,1369
0,150	0,0805	0,1710	0,1505	0,1419	0,1249	0,1565	0,1377
0,151	0,0811	0,1721	0,1515	0,1428	0,1257	0,1575	0,1386
0,152	0,0816	0,1732	0,1524	0,1437	0,1265	0,1585	0,1395
0,153	0,0821	0,1743	0,1534	0,1446	0,1273	0,1595	0,1404
0,154	0,0826	0,1754	0,1544	0,1455	0,1281	0,1605	0,1413
0,155	0,0831	0,1765	0,1554	0,1465	0,1289	0,1615	0,1421
0,156	0,0837	0,1776	0,1563	0,1474	0,1297	0,1625	0,1430
0,157	0,0842	0,1787	0,1573	0,1483	0,1305	0,1635	0,1439
0,158	0,0847	0,1798	0,1583	0,1492	0,1313	0,1645	0,1448
0,159	0,0852	0,1809	0,1592	0,1501	0,1321	0,1655	0,1457
0,160	0,0857	0,1820	0,1602	0,1510	0,1329	0,1665	0,1465
0,161	0,0863	0,1831	0,1612	0,1519	0,1337	0,1675	0,1474
0,162	0,0868	0,1842	0,1621	0,1528	0,1345	0,1685	0,1483
0,163	0,0873	0,1853	0,1631	0,1537	0,1353	0,1695	0,1492
0,164	0,0878	0,1864	0,1640	0,1546	0,1361	0,1705	0,1501
0,165	0,0883	0,1875	0,1650	0,1556	0,1369	0,1716	0,1510
0,166	0,0888	0,1886	0,1660	0,1565	0,1377	0,1726	0,1519
0,167	0,0894	0,1897	0,1669	0,1574	0,1385	0,1736	0,1528
0,168	0,0899	0,1908	0,1679	0,1583	0,1393	0,1746	0,1537
0,169	0,0904	0,1919	0,1688	0,1592	0,1401	0,1756	0,1546
0,170	0,0909	0,1930	0,1698	0,1601	0,1409	0,1766	0,1554
0,171	0,0914	0,1941	0,1708	0,1610	0,1417	0,1776	0,1563
0,172	0,0920	0,1952	0,1717	0,1619	0,1425	0,1786	0,1572
0,173	0,0925	0,1963	0,1727	0,1628	0,1433	0,1796	0,1581
0,174	0,0930	0,1974	0,1736	0,1637	0,1441	0,1806	0,1590
0,175	0,0935	0,1985	0,1746	0,1647	0,1449	0,1816	0,1598
0,176	0,0940	0,1996	0,1756	0,1656	0,1457	0,1826	0,1607
0,177	0,0946	0,2007	0,1765	0,1665	0,1465	0,1836	0,1616
0,178	0,0951	0,2018	0,1775	0,1674	0,1473	0,1846	0,1625
0,179	0,0956	0,2029	0,1784	0,1683	0,1481	0,1856	0,1634
0,180	0,0961	0,2039	0,1794	0,1692	0,1489	0,1866	0,1642
0,181	0,0966	0,2050	0,1804	0,1701	0,1497	0,1876	0,1651
0,182	0,0971	0,2061	0,1813	0,1710	0,1505	0,1886	0,1660
0,183	0,0977	0,2072	0,1823	0,1719	0,1513	0,1896	0,1669
0,184	0,0982	0,2082	0,1832	0,1728	0,1521	0,1906	0,1678
0,185	0,0987	0,2093	0,1842	0,1738	0,1529	0,1916	0,1686
0,186	0,0992	0,2104	0,1851	0,1747	0,1537	0,1926	0,1695
0,187	0,0997	0,2115	0,1861	0,1756	0,1545	0,1936	0,1704
0,188	0,1003	0,2126	0,1870	0,1765	0,1553	0,1946	0,1712
0,189	0,1008	0,2136	0,1880	0,1774	0,1561	0,1955	0,1722

1. Phloro-gluzid g	2. Furfurol g	3. Arabinose g	4. Araban g	5. Xylose g	6. Xylan g	7. Pentose g	8. Pentosan g
0,190	0,1013	0,2147	0,1889	0,1783	0,1569	0,1965	0,1729
0,191	0,1018	0,2158	0,1899	0,1792	0,1577	0,1975	0,1738
0,192	0,1023	0,2168	0,1908	0,1801	0,1585	0,1985	0,1747
0,193	0,1028	0,2179	0,1918	0,1810	0,1593	0,1995	0,1756
0,194	0,1034	0,2190	0,1927	0,1819	0,1601	0,2005	0,1764
0,195	0,1039	0,2201	0,1937	0,1829	0,1609	0,2015	0,1773
0,196	0,1044	0,2212	0,1946	0,1838	0,1617	0,2025	0,1782
0,197	0,1049	0,2222	0,1956	0,1847	0,1625	0,2035	0,1791
0,198	0,1054	0,2233	0,1965	0,1856	0,1633	0,2045	0,1800
0,199	0,1059	0,2244	0,1975	0,1865	0,1641	0,2055	0,1808
0,200	0,1065	0,2255	0,1984	0,1874	0,1649	0,2065	0,1817
0,201	0,1070	0,2266	0,1994	0,1883	0,1657	0,2075	0,1826
0,202	0,1075	0,2276	0,2003	0,1892	0,1665	0,2085	0,1835
0,203	0,1080	0,2287	0,2013	0,1901	0,1673	0,2095	0,1844
0,204	0,1085	0,2298	0,2022	0,1910	0,1681	0,2105	0,1853
0,205	0,1090	0,2309	0,2032	0,1920	0,1689	0,2115	0,1861
0,206	0,1096	0,2320	0,2041	0,1929	0,1697	0,2125	0,1869
0,207	0,1101	0,2330	0,2051	0,1938	0,1705	0,2134	0,1878
0,208	0,1106	0,2341	0,2060	0,1947	0,1713	0,2144	0,1887
0,209	0,1111	0,2352	0,2069	0,1956	0,1721	0,2154	0,1896
0,210	0 1116	0,2363	0,2079	0,1965	0,1729	0,2164	0,1904
0,211	0,1121	0,2374	0,2089	0,1975	0,1737	0,2174	0,1913
0,212	0,1127	0,2384	0,2098	0,1984	0,1745	0,2184	0,1922
0,213	0,1132	0,2395	0,2108	0,1993	0,1753	0,2194	0,1931
0,214	0,1137	0,2406	0,2117	0,2002	0,1761	0,2204	0,1940
0,215	0,1142	0,2417	0,2127	0,2011	0,1770	0,2214	0,1948
0,216	0,1147	0,2428	0,2136	0,2020	0,1778	0,2224	0,1957
0,217	0,1152	0,2438	0,2146	0,2029	0,1786	0,2234	0,1966
0,218	0,1158	0,2449	0,2155	0,2038	0,1794	0,2244	0,1974
0,219	0,1163	0,2460	0,2165	0,2047	0,1802	0,2254	0,1983
0,220	0,1168	0,2471	0,2174	0,2057	0,1810	0,2264	0,1992
0,221	0,1173	0,2482	0,2184	0,2066	0,1818	0,2274	0,2001
0,222	0,1178	0,2492	0,2193	0,2075	0,1826	0,2284	0,2010
0,223	0,1183	0,2503	0,2203	0,2084	0,1834	0,2294	0,2019
0,224	0,1189	0,2514	0,2212	0,2093	0,1842	0,2304	0,2028
0,225	0,1194	0,2525	0,2222	0,2102	0,1850	0,2314	0,2037
0,226	0,1199	0,2536	0,2232	0,2111	0,1858	0,2324	0,2046
0,227	0,1204	0,2546	0,2241	0,2121	0,1866	0,2334	0,2054
0,228	0,1209	0,2557	0,2251	0,2130	0,1874	0,2344	0,2063
0,229	0,1214	0,2568	0,2260	0,2139	0,1882	0,2354	0,2072
0,230	0,1220	0,2579	0,2270	0,2148	0,1890	0,2364	0,2081
0,231	0,1225	0,2590	0,2280	0,2157	0,1898	0,2374	0,2089
0,232	0,1230	0,2600	0,2289	0,2166	0,1906	0,2383	0,2097
0,233	0,1236	0,2611	0,2299	0,2175	0,1914	0,2393	0,2106
0,234	0,1240	0,2622	0,2308	0,2184	0,1922	0,2403	0,2115
0,235	0,1245	0,2633	0,2318	0,2193	0,1930	0,2413	0,2124
0,236	0,1251	0,2644	0,2327	0,2202	0,1938	0,2423	0,2132
0,237	0,1256	0,2654	0,2337	0,2211	0,1946	0,2433	0,2141
0,238	0,1261	0,2665	0,2346	0,2220	0,1954	0,2443	0,2150
0,239	0,1266	0,2676	0,2356	0,2229	0,1962	0,2453	0,2159
0,240	0,1271	0,2687	0,2365	0,2239	0,1970	0,2463	0,2168
0,241	0,1276	0,2698	0,2375	0,2248	0,1978	0,2473	0,2176
0,242	0,1281	0,2708	0,2384	0,2257	0,1986	0,2483	0,2185
0,243	0,1287	0,2719	0,2394	0,2266	0,1994	0,2493	0,2194
0,244	0,1292	0,2730	0,2403	0,2275	0,2002	0,2503	0,2203

1. Phloro-gluzid g	2. Furfurol g	3. Arabinose g	4. Araban g	5. Xylose g	6. Xylan g	7. Pentose g	8. Pentosan g
0,245	0,1297	0,2741	0,2413	0,2284	0,2010	0,2513	0,2212
0,246	0,1302	0,2752	0,2422	0,2293	0,2018	0,2523	0,2220
0,247	0,1307	0,2762	0,2432	0,2302	0,2026	0,2533	0,2229
0,248	0,1312	0,2773	0,2441	0,2311	0,2034	0,2543	0,2238
0,249	0,1318	0,2784	0,2451	0,2320	0,2042	0,2553	0,2247
0,250	0,1323	0,2795	0,2460	0,2330	0,2050	0,2563	0,2256
0,251	0,1328	0,2806	0,2470	0,2339	0,2058	0,2573	0,2264
0,252	0,1333	0,2816	0,2479	0,2348	0,2066	0,2582	0,2272
0,253	0,1338	0,2827	0,2489	0,2357	0,2074	0,2592	0,2281
0,254	0,1343	0,2838	0,2498	0,2366	0,2082	0,2602	0,2290
0,255	0,1349	0,2849	0,2508	0,2375	0,2090	0,2612	0,2299
0,256	0,1354	0,2860	0,2517	0,2384	0,2098	0,2622	0,2307
0,257	0,1359	0,2870	0,2526	0,2393	0,2106	0,2632	0,2316
0,258	0,1364	0,2881	0,2536	0,2402	0,2114	0,2642	0,2325
0,259	0,1369	0,2892	0,2545	0,2411	0,2122	0,2652	0,2334
0,260	0,1374	0,2903	0,2555	0,2420	0,2130	0,2662	0,2343
0,261	0,1380	0,2914	0,2565	0,2429	0,2138	0,2672	0,2351
0,262	0,1385	0,2924	0,2574	0,2438	0,2146	0,2681	0,2359
0,263	0,1390	0,2935	0,2584	0,2447	0,2154	0,2691	0,2368
0,264	0,1395	0,2946	0,2593	0,2456	0,2162	0,2701	0,2377
0,265	0,1400	0,2957	0,2603	0,2465	0,2170	0,2711	0,2385
0,266	0,1405	0,2968	0,2612	0,2474	0,2178	0,2721	0,2394
0,267	0,1411	0,2978	0,2622	0,2483	0,2186	0,2731	0,2403
0,268	0,1416	0,2989	0,2631	0,2492	0,2194	0,2741	0,2412
0,269	0,1421	0,3000	0,2641	0,2502	0,2202	0,2751	0.2421
0,270	0,1426	0,3011	0,2650	0,2511	0,2210	0,2761	0,2429
0,271	0,1431	0,3022	0,2660	0,2520	0,2218	0,2771	0.2438
0,272	0,1436	0,3032	0,2669	0,2529	0,2226	0,2781	0,2447
0,273	0,1442	0,3043	0,2679	0,2538	0,2234	0,2791	0,2456
0,274	0,1447	0,3054	0,2688	0,2547	0,2242	0,2801	0,2465
0,275	0,1452	0,3065	0,2698	0,2556	0,2250	0,2811	0,2473
0,276	0,1457	0,3076	0,2707	0,2565	0,2258	0,2821	0,2482
0,277	0,1462	0,3086	0,2717	0,2574	0,2268	0,2830	0,2490
0,278	0,1467	0,3097	0,2726	0,2583	0,2274	0,2840	0,2499
0,279	0,1473	0,3108	0,2736	0,2592	0,2282	0,2850	0,2508
0,280	0,1478	0,3119	0,2745	0,2602	0,2290	0,2861	0,2517
0,281	0,1483	0,3130	0,2755	0,2611	0,2298	0,2871	0,2526
0,282	0,1488	0,3140	0,2764	0,2620	0,2306	0,2880	0,2534
0,283	0,1493	0,3151	0,2774	0,2629	0,2314	0,2890	0,2543
0,284	0,1498	0,3162	0,2783	0,2638	0,2322	0,2900	0,2552
0,285	0,1504	0,3173	0,2793	0,2647	0,2330	0,2910	0,2561
0,286	0,1509	0,3184	0,2802	0,2656	0,2338	0,2920	0,2570
0,287	0,1514	0,3194	0,2812	0,2665	0,2346	0,2930	0,2578
0,288	0,1519	0,3205	0,2821	0,2674	0,2354	0,2940	0,2587
0,289	0,1524	0,3216	0,2831	0,2683	0,2362	0,2950	0,2596
0,290	0,1529	0,3227	0,2840	0,2693	0,2370	0,2960	0,2605
0,291	0,1535	0,3238	0,2850	0,2702	0,2378	0,2970	0,2614
0,292	0,1540	0,3248	0,2859	0,2711	0,2386	0,2980	0,2622
0,293	0,1545	0,3259	0,2868	0,2720	0,2394	0,2990	0,2631
0,294	0,1550	0,3270	0,2878	0,2729	0,2402	0,3000	0,2640
0,295	0,1555	0,3281	0,2887	0,2738	0,2410	0,3010	0,2649
0,296	0,1560	0,3292	0,2897	0,2747	0,2418	0,3020	0,2658
0,297	0,1566	0,3302	0,2906	0,2756	0 2426	0,3030	0,2666
0,298	0,1571	0,3313	0,2916	0,2765	0,2434	0,3040	0,2675
0,299	0,1576	0,3324	0,2925	0,2774	0,2442	0,3050	0,2684
0,300	0,1581	0,3335	0,2935	0,2784	0,2450	0,3060	0,2693

Tabelle Xb.

Bestimmung der Methylpentose (Rhamnose) aus dem Phlorogluzid, berechnet nach der Formel: Rhamnose = Ph × 1,65 — Ph² × 1,84 + 0,010; Rhamnosan = Rhamnose × 0,8 nach Tollens u. Ellet.[1]) (vergl. Nachträge).

Phlorogluzid g	Rhamnose g	Phlorogluzid g	Rhamnose g	Phlorogluzid g	Rhamnose g
0,010	0,02660	0,054	0,09370	0,098	0,15400
0,011	0,02790	0,055	0,09515	0,099	0,15530
0,012	0,02950	0,056	0,09660	0,100	0,15660
0,013	0,03110	0,057	0,09805	0,101	0,15786
0,014	0,03270	0,058	0,09950	0,102	0,15912
0,015	0,03430	0,059	0.10095	0,103	1,16038
0,016	0,03590	0,060	0,10240	0,104	0:16164
0,017	0,03750	0,061	0,10381	0,105	0,16290
0,018	0,03910	0,062	0,10522	0,106	0,16416
0,019	0,04070	0,063	0,10663	0,107	0,16542
0,020	0,04230	0,064	0,10804	0,108	0,16668
0,021	0,04385	0,065	0,10945	0,109	0,16794
0,022	0,04540	0,066	0,11086	0,110	0,16920
0,023	0,04695	0,067	0,11227	0,111	0,17043
0,024	0,04850	0,068	0,11368	0,112	0,17166
0,025	0,05005	0,069	0,11509	0,113	0,17289
0,026	0,05160	0,070	0,11650	0,114	0,17412
0,027	0,05315	0,071	0,11787	0,115	0,17535
0,028	0,05370	0,072	0,11924	0,116	0,17658
0,029	0,05525	0,073	0,12061	0,117	0,17781
0,030	0,05780	0,074	0,12198	0,118	0,17904
0,031	0,05933	0,075	0,12335	0,119	0,18027
0,032	0,06086	0,076	0,12472	0,120	0,18150
0,033	0,06239	0,077	0,12609	0,121	0,18296
0,034	0,06392	0,078	0,12746	0,122	0,18388
0,035	0,06545	0,079	0,12883	0,123	0,18507
0,036	0,06698	0,080	0,13020	0,124	0,18626
0,037	0,06851	0,081	0,13154	0,125	0,18745
0,038	0,07004	0,082	0,13288	0,126	0,18864
0,039	0,07157	0,083	0,13422	0,127	0,18983
0,040	0,07310	0,084	0,13556	0,128	0,19102
0,041	0,07468	0,085	0,13690	0,129	0.19221
0,042	0,07606	0,086	0,13824	0,130	0,19340
0,043	0,07754	0,087	0,13958	0,131	0,19455
0,044	0,07902	0,088	0,14092	0,132	0,19570
0,045	0,08030	0,089	0,14226	0,133	0,19685
0,046	0,08198	0,090	0,14360	0,134	0,19800
0,047	0,08346	0,091	0,14490	0,135	0,19915
0,048	0,08494	0,092	0,14620	0,136	0,20030
0,049	0,08642	0,093	0,14750	0,137	0,20145
0,050	0,08790	0,094	0,14880	0,138	0,20260
0,051	0,08835	0,095	0,15010	0,139	0,20375
0,052	0,09080	0,096	0,15140	0,140	0,20490
0,053	0,09225	0,097	0,15270		

[1]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1904, **38**, 492 u. Journal f. Landwirtschaft 1905, **53**, 113.

Tabelle XI.

1. Korrektionstabelle der Laktodensimeter-Wärmegrade

Grade der Milchprobe (Laktodensimeter).	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	12,9	12,9	12,9	13,0	13,0	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8
15	13,9	13,9	13,9	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8
16	14,9	14,9	14,9	15,0	15,0	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8
17	15,9	15,9	15,9	16,0	16,0	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8
18	16,9	16,9	16,9	17,0	17,0	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18,0	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19,0	19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,0	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24,0	24,2	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25,0	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26,0	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27,0	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8
29	27,0	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8
30	27,9	28,0	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8
31	28,8	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8
32	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8
33	30,6	30,7	30,8	30,9	31,0	31,2	31,3	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33,0	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7

2. Korrektionstabelle der Laktodensimeter-Wärmegrade

Grade der Milchprobe (Laktodensimeter).	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9
19	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9
20	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9
21	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9
22	21,1	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9
23	22,0	22,0	22,0	22,0	22,1	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9
24	22,9	22,9	22,9	22,9	23,0	23,1	23,2	23,2	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9
25	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24,0	24,1	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8
26	24,8	24,8	24,8	24,8	24,9	25,0	25,1	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8
27	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	26,0	26,1	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8
28	26,8	26,8	26,8	26,8	26,9	27,0	27,1	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8
29	27,8	27,8	27,8	27,8	27,9	28,0	28,1	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8
30	28,7	28,7	28,7	28,7	28,8	28,9	29,0	29,0	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8
31	29,7	29,7	29,7	29,7	29,8	29,9	30,0	30,0	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8
32	30,7	30,7	30,7	30,7	30,8	30,9	31,0	31,0	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8
33	31,7	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9	32,0	32,0	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34,0	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	34,8
36	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35,0	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	35,8
37	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36,0	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36,8
38	36,2	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37,0	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	37,8
39	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38,0	38,2	38,3	38,4	38,6	38,8
40	38,0	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8

Tabelle XI.

grade für ganze (nicht abgerahmte) Milch.
der Milch.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8
15	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8	17,0	17,2	17,4	17,6	17,8
16	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
17	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20,0
18	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21,0
19	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22,0
20	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23,0
21	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
22	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26,0	26,3
24	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27,0	27,3
25	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28,0	28,3
26	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
27	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,3	29,5	29,7	30,0	30,3	30,6
28	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
29	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
30	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,9
31	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
32	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
33	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36,0	36,3	36,6	36,9	37,3
34	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38,0	38,4
35	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

grade für abgerahmte Milch.
der Milch.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
18	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
19	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
20	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
21	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
22	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
23	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
24	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
25	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
26	26,1	26 3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,8
27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31,0
29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32,0
30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33,0
31	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
32	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35,0	35,2
33	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
34	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
35	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38,0	38,3	38,5
36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38,0	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
37	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
38	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41,0	41,3	41,6	41,9
39	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43,0
40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

Tabelle XIIa.

1. Tabelle, angebend den Fettgehalt der **Vollmilch** in Gewichtsprozenten nach dem spezifischen Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° nach **Soxhlet**.

Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %
43,0	2,07	47,7	2,61	52,3	3,16	56,9	3,74	61,5	4,39
43,1	2,08	47,8	2,62	52,4	3,17	57,0	3,75	61,6	4,40
43,2	2,09	47,9	2,63	52,5	3,18	57,1	3,76	61,7	4,42
43,3	2,10	48,0	2,64	52,6	3,20	57,2	3,78	61,8	4,44
43,4	2,11	48,1	2,66	52,7	3,21	57,3	3,80	61,9	4,46
43,5	2,12	48,2	2,67	52,8	3,22	57,4	3,81	62,0	4,47
43,6	2,13	48,3	2,68	52,9	3,23	57,5	3,82	62,1	4,48
43,7	2,14	48,4	2,70	53,0	3,25	57,6	3,84	62,2	4,50
43,8	2,16	48,5	2,71	53,1	3,26	57,7	3,85	62,3	4,52
43,9	2,17	48,6	2,72	53,2	3,27	57,8	3,87	62,4	4,53
44,0	2,18	48,7	2,73	53,3	3,28	57,9	3,88	62,5	4,55
44,1	2,19	48,8	2,74	53,4	3,29	58,0	3,90	62,6	4,56
44,2	2,20	48,9	2,75	53,5	3,30	58,1	3,91	62,7	4,58
44,3	2,22	49,0	2,76	53,6	3,31	58,2	3,92	62,8	4,59
44,4	2,23	49,1	2,77	53,7	3,33	58,3	3,93	62,9	4,61
44,5	2,24	49,2	2,78	53,8	3,34	58,4	3,95	63,0	4,63
44,6	2,25	49,3	2,79	53,9	3,35	58,5	3,96	63,1	4,64
44,7	2,26	49,4	2,80	54,0	3,37	58,6	3,98	63,2	4,66
44,8	2,27	49,5	2,81	54,1	3,38	58,7	3,99	63,3	4,67
44,9	2,28	49,6	2,83	54,2	3,39	58,8	4,01	63,4	4,69
45,0	2,30	49,7	2,84	54,3	3,40	58,9	4,02	63,5	4,70
45,1	2,31	49,8	2,86	54,4	3,41	59,0	4,03	63,6	4,71
45,2	2,32	49,9	2,87	54,5	3,43	59,1	4,04	63,7	4,73
45,3	2,33	50,0	2,88	54,6	3,45	59,2	4,06	63,8	4,75
45,4	2,34	50,1	2,90	54,7	3,46	59,3	4,07	63,9	4,77
45,5	2,35	50,2	2,91	54,8	3,47	59,4	4,09	64,0	4,79
45,6	2,36	50,3	2,92	54,9	3,48	59,5	4,11	64,1	4,80
45,7	2,37	50,4	2,93	55,0	3,49	59,6	4,12	64,2	4,82
45,8	2,38	50,5	2,94	55,1	3,51	59,7	4,14	64,3	4,84
45,9	2,39	50,6	2,96	55,2	3,52	59,8	4,15	64,4	4,85
46,0	2,40	50,7	2,97	55,3	3,53	59,9	4,16	64,5	4,87
46,1	2,42	50,8	2,98	55,4	3,55	60,0	4,18	64,6	4,88
46,2	2,43	50,9	2,99	55,5	3,56	60,1	4,19	64,7	4,90
46,3	2,44	51,0	3,00	55,6	3,57	60,2	4,20	64,8	4,92
46,4	2,45	51,1	3,01	55,7	3,59	60,3	4,21	64,9	4,93
46,5	2,46	51,2	3,03	55,8	3,60	60,4	4,23	65,0	4,95
46,6	2,47	51,3	3,04	55,9	3,61	60,5	4,24	65,1	4,97
46,7	2,49	51,4	3,05	56,0	3,63	60,6	4,26	65,2	4,98
46,8	2,50	51,5	3,06	56,1	3,64	60,7	4,27	65,3	5,00
46,9	2,51	51,6	3,08	56,2	3,65	60,8	4,29	65,4	5,02
47,0	2,52	51,7	3,09	56,3	3,67	60,9	4,30	65,5	5,04
47,1	2,54	51,8	3,10	56,4	3,68	61,0	4,32	65,6	5,05
47,2	2,55	51,9	3,11	56,5	3,69	61,1	4,33	65,7	5,07
47,3	2,56	52,0	3,12	56,6	3,71	61,2	4,35	65,8	5,09
47,4	2,57	52,1	3,14	56,7	3,72	61,3	4,36	65,9	5,11
47,5	2,58	52,2	3,15	56,8	3,73	61,4	4,37	66,0	5,12
47,6	2,60								

Tabelle XIIa.

2. Angebend den Fettgehalt der **Magermilch** in Gewichtsprozenten nach dem spezifischen Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° nach **Soxhlet**.

Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %	Spezifisches Gewicht	Fett %
21,1	0,00	25,5	0,41	29,9	0,82	34,3	1,22	38,7	1,64
21,2	0,01	25,6	0,42	30,0	0,83	34,4	1,23	38,8	1,65
21,3	0,02	25,7	0,43	30,1	0,84	34,5	1,24	38,9	1,66
21,4	0,03	25,8	0,44	30,2	0,85	34,6	1,24	39,0	1,67
21,5	0,04	25,9	0,45	30,3	0,86	34,7	1,25	39,1	1,68
21,6	0,05	26,0	0,46	30,4	0,87	34,8	1,26	39,2	1,69
21,7	0,06	26,1	0,47	30,5	0,88	34,9	1,27	39,3	1,70
21,8	0,07	26,2	0,48	30,6	0,88	35,0	1,28	39,4	1,71
21,9	0,08	26,3	0,49	30,7	0,89	35,1	1,29	39,5	1,72
22,0	0,09	26,4	0,50	30,8	0,90	35,2	1,30	39,6	1,73
22,1	0,10	26,5	0,50	30,9	0,91	35,3	1,31	39,7	1,74
22,2	0,11	26,6	0,51	31,0	0,92	35,4	1,32	39,8	1,75
22,3	0,12	26,7	0,52	31,1	0,93	35,5	1,33	39,9	1,76
22,4	0,13	26,8	0,53	31,2	0,94	35,6	1,33	40,0	1,77
22,5	0,14	26,9	0,54	31,3	0,95	35,7	1,34	40,1	1,78
22,6	0,15	27,0	0,55	31,4	0,95	35,8	1,35	40,2	1,79
22,7	0,16	27,1	0,56	31,5	0,96	35,9	1,36	40,3	1,80
22,8	0,17	27,2	0,57	31,6	0,97	36,0	1,37	40,4	1,81
22,9	0,18	27,3	0,58	31,7	0,98	36,1	1,38	40,5	1,82
23,0	0,19	27,4	0,59	31,8	0,99	36,2	1,39	40,6	1,83
23,1	0,20	27,5	0,60	31,9	1,00	36,3	1,40	40,7	1,84
23,2	0,21	27,6	0,60	32,0	1,01	36,4	1,41	40,8	1,85
23,3	0,22	27,7	0,61	32,1	1,02	36,5	1,42	40,9	1,86
23,4	0,23	27,8	0,62	32,2	1,02	36,6	1,43	41,0	1,87
23,5	0,24	27,9	0,63	32,3	1,04	36,7	1,44	41,1	1,88
23,6	0,25	28,0	0,64	32,4	1,05	36,8	1,45	41,2	1,89
23,7	0,25	28,1	0,65	32,5	1,05	36,9	1,46	41,3	1,90
23,8	0,26	28,2	0,66	32,6	1,06	37,0	1,47	41,4	1,91
23,9	0,27	28,3	0,67	32,7	1,07	37,1	1,48	41,5	1,92
24,0	0,28	28,4	0,68	32,8	1,08	37,2	1,49	41,6	1,93
24,1	0,29	28,5	0,69	32,9	1,09	37,3	1,50	41,7	1,94
24,2	0,30	28,6	0,70	33,0	1,10	37,4	1,51	41,8	1,95
24,3	0,30	28,7	0,71	33,1	1,11	37,5	1,52	41,9	1,96
24,4	0,31	28,8	0,72	33,2	1,12	37,6	1,53	42,0	1,97
24,5	0,32	28,9	0,73	33,3	1,13	37,7	1,54	42,1	1,98
24,6	0,33	29,0	0,74	33,4	1,14	37,8	1,55	42,2	1,99
24,7	0,34	29,1	0,75	33,5	1,15	37,9	1,56	42,3	2,00
24,8	0,35	29,2	0,76	33,6	1,15	38,0	1,57	42,4	2,01
24,9	0,36	29,3	0,77	33,7	1,16	38,1	1,58	42,5	2,02
25,0	0,37	29,4	0,78	33,8	1,17	38,2	1,59	42,6	2,03
25,1	0,38	29,5	0,79	33,9	1,18	38,3	1,60	42,7	2,04
25,2	0,39	29,6	0,80	34,0	1,19	38,4	1,61	42,8	2,05
25,3	0,40	29,7	0,80	34,1	1,20	38,5	1,62	42,9	2,06
25,4	0,40	29,8	0,81	34,2	1,21	38,6	1,63	43,0	2,07

Tabelle XII b.

Umrechnung der Skalenteile des Zeißschen Milchfettrefraktometers in Fettprozente nach **Naumann.**

Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente	Skalenteile	Fettprozente
20,0	—	25,0	0,46	30,0	0,97	35,0	1,50	40,0	2,09	45,0	2,77	50,0	3,51	55,0	4,35	60,0	5,24	65,0	6,24
1	—	1	0,47	1	0,98	1	1,51	1	2,10	1	2,78	1	3,53	1	4,37	1	5,26	1	6,27
2	—	2	0,48	2	0,99	2	1,52	2	2,12	2	2,79	2	3,55	2	4,38	2	5,28	2	6,29
3	—	3	0,49	3	1,00	3	1,54	3	2,13	3	2,80	3	3,56	3	4,40	3	5,30	3	6,31
4	—	4	0,50	4	1,01	4	1,55	4	2,14	4	2,82	4	3,57	4	4,42	4	5,32	4	6,34
5	—	5	0,51	5	1,02	5	1,56	5	2,15	5	2,84	5	3,59	5	4,43	5	5,34	5	6,36
6	0,00	6	0,52	6	1,03	6	1,57	6	2,16	6	2,85	6	3,60	6	4,44	6	5,36	6	6,38
7	0,01	7	0,53	7	1,04	7	1,58	7	2,18	7	2,87	7	3,61	7	4,46	7	5,38	7	6,40
8	0,02	8	0,54	8	1,05	8	1,59	8	2,20	8	2,88	8	3,63	8	4,48	8	5,40	8	6,42
9	0,03	9	0,55	9	1,06	9	1,60	9	2,21	9	2,89	9	3,64	9	4,49	9	5,42	9	6,44
21,0	0,04	26,0	0,57	31,0	1,07	36,0	1,61	41,0	2,23	46,0	2,90	51,0	3,66	56,0	4,51	61,0	5,44	66,0	6,46
1	0,05	1	0,58	1	1,08	1	1,62	1	2,24	1	2,92	1	3,67	1	4,53	1	5,46		
2	0,06	2	0,59	2	1,09	2	1,64	2	2,25	2	2,93	2	3,68	2	4,55	2	5,48		
3	0,08	3	0,60	3	1,10	3	1,65	3	2,26	3	2,94	3	3,70	3	4,57	3	5,50		
4	0,09	4	0,61	4	1,11	4	1,66	4	2,27	4	2,96	4	3,72	4	4,59	4	5,52		
5	0,10	5	0,62	5	1,12	5	1,67	5	2,28	5	2,98	5	3,74	5	4,60	5	5,54		
6	0,11	6	0,63	6	1,13	6	1,68	6	2,30	6	3,00	6	3,76	6	4,61	6	5,56		
7	0,12	7	0,64	7	1,14	7	1,69	7	2,32	7	3,01	7	3,78	7	4,63	7	5,58		
8	0,13	8	0,65	8	1,15	8	1,70	8	2,33	8	3,02	8	3,80	8	4,65	8	5,60		
9	0,14	9	0,66	9	1,16	9	1,71	9	2,34	9	3,03	9	3,82	9	4,67	9	5,61		
22,0	0,15	27,0	0,67	32,0	1,17	37,0	1,72	42,0	2,35	47,0	3,05	52,0	3,84	57,0	4,69	62,0	5,63		
1	0,16	1	0,68	1	1,18	1	1,73	1	2,37	1	3,06	1	3,85	1	4,71	1	5,65		
2	0,17	2	0,69	2	1,19	2	1,75	2	2,38	2	3,08	2	3,87	2	4,73	2	5,66		
3	0,18	3	0,70	3	1,20	3	1,76	3	2,39	3	3,10	3	3,89	3	4,75	3	5,68		
4	0,19	4	0,71	4	1,22	4	1,78	4	2,40	4	3,12	4	3,90	4	4,76	4	5,70		
5	0,20	5	0,72	5	1,23	5	1,79	5	2,41	5	3,14	5	3,92	5	4,78	5	5,72		
6	0,21	6	0,73	6	1,24	6	1,80	6	2,43	6	3,15	6	3,93	6	4,80	6	5,74		
7	0,22	7	0,74	7	1,25	7	1,81	7	2,44	7	3,16	7	3,95	7	4,82	7	5,76		
8	0,23	8	0,75	8	1,26	8	1,82	8	2,46	8	3,17	8	3,97	8	4,84	8	5,78		
9	0,24	9	0,76	9	1,27	9	1,84	9	2,47	9	3,18	9	3,99	9	4,86	9	5,80		
23,0	0,25	28,0	0,77	33,0	1,28	38,0	1,85	43,0	2,49	48,0	3,20	53,0	4,01	58,0	4,88	63,0	5,82		
1	0,26	1	0,78	1	1,29	1	1,87	1	2,50	1	3,21	1	4,03	1	4,90	1	5,84		
2	0,27	2	0,79	2	1,30	2	1,88	2	2,51	2	3,23	2	4,04	2	4,92	2	5,86		
3	0,28	3	0,80	3	1,31	3	1,89	3	2,52	3	3,25	3	4,06	3	4,94	3	5,88		
4	0,29	4	0,81	4	1,32	4	1,90	4	2,54	4	3,27	4	4,07	4	4,95	4	5,90		
5	0,30	5	0,82	5	1,34	5	1,91	5	2,55	5	3,28	5	4,09	5	4,97	5	5,92		
6	0,31	6	0,83	6	1,35	6	1,92	6	2,56	6	3,30	6	4,10	6	4,98	6	5,94		
7	0,32	7	0,84	7	1,36	7	1,93	7	2,58	7	3,32	7	4,12	7	5,00	7	5,96		
8	0,33	8	0,85	8	1,37	8	1,94	8	2,60	8	3,33	8	4,14	8	5,02	8	5,98		
9	0,34	9	0,86	9	1,38	9	1,95	9	2,61	9	3,34	9	4,16	9	5,04	9	6,00		
24,0	0,36	29,0	0,87	34,0	1,39	39,0	1,96	44,0	2,63	49,0	3,36	54,0	4,18	59,0	5,06	64,0	6,02		
1	0,37	1	0,88	1	1,40	1	1,98	1	2,64	1	3,38	1	4,20	1	5,08	1	6,04		
2	0,38	2	0,89	2	1,42	2	1,99	2	2,65	2	3,40	2	4,22	2	5,10	2	6,07		
3	0,39	3	0,90	3	1,43	3	2,00	3	2,67	3	3,42	3	4,23	3	5,11	3	6,09		
4	0,40	4	0,91	4	1,44	4	2,02	4	2,68	4	3,43	4	4,25	4	5,13	4	6,12		
5	0,41	5	0,92	5	1,45	5	2,03	5	2,70	5	3,44	5	4,26	5	5,15	5	6,14		
6	0,42	6	0,93	6	1,46	6	2,04	6	2,71	6	3,45	6	4,28	6	5,17	6	6,16		
7	0,43	7	0,94	7	1,47	7	2,05	7	2,72	7	3,46	7	4,29	7	5,19	7	6,18		
8	0,44	8	0,95	8	1,48	8	2,07	8	2,74	8	3,48	8	4,31	8	5,20	8	6,20		
9	0,45	9	0,96	9	1,49	9	2,08	9	2,75	9	3,50	9	4,33	9	5,22	9	6,22		
25,0	0,46	30,0	0,97	35,0	1,50	40,0	2,09	45,0	2,77	50,0	3,51	55,0	4,35	60,0	5,24	65,0	6,24		

Tabelle XII c.

Fettbestimmung in der Milch mit Marchands Laktobutyrometer nach B. Tollens und Fr. Schmidt.

($^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung in der kalibrierten Röhre entsprechen g Fett in 100 ccm Milch.)

$^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung	Fett	$^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung	Fett	$^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung	Fett
$^1/_{10}$ ccm	%	$^1/_{10}$ ccm	%	$^1/_{10}$ ccm	%
1.0 Zehntel	1.339	18.5 Zehntel	5.129	36.0 Zehntel	13.490
1.5	1.441	19.0	5.306	36.5	13.739
2.0	1,543	19.5	5.483	37.0	13.988
2,5	1,645	20.0	5,660	37,5	14,237
3,0	1.747	20.5	5.837	38.0	14.486
3.5	1.849	21.0	6.020	38.5	14.735
4,0	1,951	21.5	6.269	39.0	14.984
4.5	2.053	22.0	6,518	39.5	15.233
5,0	2,155	22.5	6,767	40,0	15,482
5.5	2,257	23.0	7,016	40.5	15,731
6,0	2,359	23.5	7.265	41.0	15,980
6,5	2,461	24.0	7.514	41.5	16,229
7.0	2,563	24.5	7.763	42.0	16,478
7,5	2,665	25.0	8,012	42,5	16,727
8,0	2,767	25,5	8,261	43,0	16,976
8,5	2,869	26.0	8,510	43.5	17,225
9,0	2.971	26,5	8,759	44,0	17,474
9,5	3,073	27,0	9.008	44,5	17,723
10,0	3.175	27,5	9.257	45.0	17,972
10.5	3,277	28,0	9.506	45.5	18,221
11,0	3,379	28,5	9,755	46.0	18,470
11.5	3,481	29,0	10,004	46,5	18,719
12,0	3,583	29,5	10,253	47,0	18,968
12,5	3,685	30,0	10,502	47,5	19,217
13,0	3,787	30,5	10,752	48.0	19,466
13,5	3,889	31,0	11,000	48,5	19,715
14,0	3,991	31.5	11,249	49.0	19,964
14,5	4,093	32,0	11,498	49,5	20,213
15,0	4,195	32,5	11,747	50,0	20,462
15,5	4,297	33,0	11,996	50,5	20,711
16,0	4,399	33,5	12,245	51,0	20,960
16,5	4,501	34,0	12,494	51,5	21,209
17,0	4,628	34,5	12,743	52,0	21,458
17,5	4,792	35,0	12,992	52,5	21,707
18,0	4,956	35,5	13,241		

Tabelle XIII.

Reduktion der spezifischen Gewichte auf Saccharometer-Prozente nach Balling.

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten
1,0000	0,000	1,0048	1,200	1,0096	2,400	1,0144	3,600
1,0001	0,025	1,0049	1,225	1,0097	2,425	1,0145	3,625
1,0002	0,050	1,0050	1,250	1,0098	2,450	1,0146	3,650
1,0003	0,075	1,0051	1,275	1,0099	2,475	1,0147	3,675
1,0004	0,100	1,0052	1,300	1,0100	2,500	1,0148	3,700
1,0005	0,125	1,0053	1,325	1,0101	2,525	1,0149	3,725
1,0006	0,150	1,0054	1,350	1,0102	2,550	1,0150	3,750
1,0007	0,175	1,0055	1,375	1,0103	2,575	1,0151	3,775
1,0008	0,200	1,0056	1,400	1,0104	2,600	1,0152	3,800
1,0009	0,225	1,0057	1,425	1,0105	2,625	1,0153	3,825
1,0010	0,250	1,0058	1,450	1,0106	2,650	1,0154	3,850
1,0011	0,275	1,0059	1,475	1,0107	2,675	1,0155	3,875
1,0012	0,300	1,0060	1,500	1,0108	2,700	1,0156	3,900
1,0013	0,325	1,0061	1,525	1,0109	2,725	1,0157	3,925
1,0014	0,350	1,0062	1,550	1,0110	2,750	1,0158	3,950
1,0015	0,375	1,0063	1,575	1,0111	2,775	1,0159	3,975
1,0016	0,400	1,0064	1,600	1,0112	2,800	1,0160	4,000
1,0017	0,425	1,0065	1,625	1,0113	2,825	1,0161	4,025
1,0018	0,450	1,0066	1,650	1,0114	2,850	1,0162	4,050
1,0019	0,475	1,0067	1,675	1,0115	2,875	1,0163	4,075
1,0020	0,500	1,0068	1,700	1,0116	2,900	1,0164	4,100
1,0021	0,525	1,0069	1,725	1,0117	2,925	1,0165	4,125
1,0022	0,550	1,0070	1,750	1,0118	2,950	1,0166	4,150
1,0023	0,575	1,0071	1,775	1,0119	2,975	1,0167	4,175
1,0024	0,600	1,0072	1,800	1,0120	3,000	1,0168	4,200
1,0025	0,625	1,0073	1,825	1,0121	3,025	1,0169	4,225
1,0026	0,650	1,0074	1,850	1,0122	3,050	1,0170	4,250
1,0027	0,675	1,0075	1,875	1,0123	3,075	1,0171	4,275
1,0028	0,700	1,0076	1,900	1,0124	3,100	1,0172	4,300
1,0029	0,725	1,0077	1,925	1,0125	3,125	1,0173	4,325
1,0030	0,750	1,0078	1,950	1,0126	3,150	1,0174	4,350
1,0031	0,775	1,0079	1,975	1,0127	3,175	1,0175	4,375
1,0032	0,800	1,0080	2,000	1,0128	3,200	1,0176	4,400
1,0033	0,825	1,0081	2,025	1,0129	3,225	1,0177	4,425
1,0034	0,850	1,0082	2,050	1,0130	3,250	1,0178	4,450
1,0035	0,875	1,0083	2,075	1,0131	3,275	1,0179	4,475
1,0036	0,900	1,0084	2,100	1,0132	3,300	1,0180	4,500
1,0037	0,925	1,0085	2,125	1,0133	3,325	1,0181	4,525
1,0038	0,950	1,0086	2,150	1,0134	3,350	1,0182	4,550
1,0039	0,975	1,0087	2,175	1,0135	3,375	1,0183	4,575
1,0040	1,000	1,0088	2,200	1,0136	3,400	1,0184	4.600
1,0041	1,025	1,0089	2,225	1,0137	3,425	1,0185	4,625
1,0042	1,050	1,0090	2,250	1,0138	3,450	1,0186	4,650
1,0043	1,075	1,0091	2,275	1,0139	3,475	1,0187	4,675
1,0044	1,100	1,0092	2,300	1,0140	3,500	1,0188	4,700
1,0045	1,125	1,0093	2,325	1,0141	3,525	1,0189	4,725
1.0046	1,150	1,0094	2,350	1,0142	3,550	1,0190	4,750
1,0047	1,175	1,0095	2,375	1,0143	3,575	1,0191	4,775

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten
1,0192	4,800	1,0243	6,073	1,0294	7,316	1,0345	8,560
1,0193	4,825	1,0244	6,097	1,0295	7,341	1,0346	8,584
1,0194	4,850	1,0245	6,122	1,0296	7,365	1,0347	8,609
1,0195	4,875	1,0246	6,146	1,0297	7,389	1,0348	8,633
1,0196	4,900	1,0247	6,170	1,0298	7,413	1,0349	8,657
1,0197	4,925	1,0248	6,195	1,0299	7,438	1,0350	8,681
1,0198	4,950	1,0249	6,219	1,0300	7,463	1,0351	8,706
1,0199	4,975	1,0250	6,244	1,0301	7,488	1,0352	8,731
1,0200	5,000	1,0251	6,268	1,0302	7,512	1,0353	8,756
1,0201	5,025	1,0252	6,292	1,0303	7,536	1,0354	8,786
1,0202	5,050	1,0253	6,316	1,0304	7,560	1,0355	8,804
1,0203	5,075	1,0254	6,341	1,0305	7,584	1,0356	8,828
1,0204	5,100	1,0255	6,365	1,0306	7,609	1,0357	8,853
1,0205	5,125	1,0256	6,389	1,0307	7,633	1,0358	8,877
1,0206	5,150	1,0257	6,413	1,0308	7,657	1,0359	8,901
1,0207	5,175	1,0258	6,438	1,0309	7,681	1,0360	8,925
1,0208	5,200	1,0259	6,463	1,0310	7,706	1,0361	8,950
1,0209	5,225	1,0260	6,488	1,0311	7,731	1,0362	8,975
1,0210	5,250	1,0261	6,512	1,0312	7,756	1,0363	9,000
1,0211	5,275	1,0262	6,536	1,0313	7,780	1,0364	9,024
1,0212	5,300	1,0263	6,560	1,0314	7,804	1,0365	9,048
1,0213	5,325	1,0264	6,584	1,0315	7,828	1,0366	9,073
1,0214	5,350	1,0265	6,609	1,0316	7,853	1,0367	9,097
1,0215	5,375	1,0266	6,633	1,0317	7,877	1,0368	9,122
1,0216	5,400	1,0267	6,657	1,0318	7,901	1,0369	9,146
1,0217	5,425	1,0268	6,681	1,0319	7,925	1,0370	9,170
1,0218	5,450	1,0269	6,706	1,0320	7,950	1,0371	9,195
1,0219	5,475	1,0270	6,731	1,0321	7,975	1,0372	9,219
1,0220	5,500	1,0271	6,756	1,0322	8,000	1,0373	9,244
1,0221	5,525	1,0272	6,780	1,0323	8,024	1,0374	9,268
1,0222	5,550	1,0273	6,804	1,0324	8,048	1,0375	9,292
1,0223	5,575	1,0274	6,828	1,0325	8,073	1,0376	9,316
1,0224	5,600	1,0275	6,853	1,0326	8,097	1,0377	9,341
1,0225	5,625	1,0276	6,877	1,0327	8,122	1,0378	9,365
1,0226	5,650	1,0277	6,901	1,0328	8,146	1,0379	9,389
1,0227	5,675	1,0278	6,925	1,0329	8,170	1,0380	9,413
1,0228	5,700	1,0279	6,950	1,0330	8,195	1,0381	9,438
1,0229	5,725	1,0280	6,975	1,0331	8,219	1,0382	9,463
1,0230	5,750	1,0281	7,000	1,0332	8,244	1,0383	9,488
1,0231	5,775	1,0282	7,024	1,0333	8,268	1,0384	9,512
1,0232	5,800	1,0283	7,048	1,0334	8,292	1,0385	9,536
1,0233	5,825	1,0284	7,073	1,0335	8,316	1,0386	9,560
1,0234	5,850	1,0285	7,097	1,0336	8,341	1,0387	9,584
1,0235	5,875	1,0286	7,122	1,0337	8,365	1,0388	9,609
1,0236	5,900	1,0287	7,146	1,0338	8,389	1,0389	9,633
1,0237	5,925	1,0288	7,170	1,0339	8,413	1,0390	9,657
1,0238	5,950	1,0289	7,195	1,0340	8,438	1,0391	9,681
1,0239	5,975	1,0290	7,219	1,0341	8,463	1,0392	9,706
1,0240	6,000	1,0291	7,244	1,0342	8,488	1,0393	9,731
1,0241	6,024	1,0292	7,268	1,0343	8,512	1,0394	9,756
1,0242	6,048	1,0293	7,292	1,0344	8,536	1,0395	9,780

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten
1,0396	9,804	1,0447	11,023	1,0498	12,238	1,0549	13,452
1,0397	9,828	1,0448	11,047	1,0499	12,261	1,0550	13,476
1,0398	9,853	1,0449	11,071	1,0500	12,285	1,0551	13,500
1,0399	9,877	1,0450	11,095	1,0501	12,309	1,0552	13,523
1,0400	9,901	1,0451	11,119	1,0502	12,333	1,0553	13,547
1,0401	9,925	1,0452	11,142	1,0503	12,357	1,0554	13,571
1,0402	9,950	1,0453	11,166	1,0504	12,381	1,0555	13,595
1,0403	9,975	1,0454	11,190	1,0505	12,404	1,0556	13,619
1,0404	10,000	1,0455	11,214	1,0506	12,428	1,0557	13,642
1,0405	10,023	1,0456	11,238	1,0507	12,452	1,0558	13,666
1,0406	10,047	1,0457	11,261	1,0508	12,476	1,0559	13,690
1,0407	10,071	1,0458	11,285	1,0509	12,500	1,0560	13,714
1,0408	10,095	1,0459	11,309	1,0510	12,523	1,0561	13,738
1,0409	10,119	1,0460	11,333	1,0511	12,547	1,0562	13,761
1,0410	10,142	1,0461	11,357	1,0512	12,571	1,0563	13,785
1,0411	10,166	1,0462	11,381	1,0513	12,595	1,0564	13,809
1,0412	10,190	1,0463	11,404	1,0514	12,619	1,0565	13,833
1,0413	10,214	1,0464	11,428	1,0515	12,642	1,0566	13,857
1,0414	10,238	1,0465	11,452	1,0516	12,666	1,0567	13,881
1,0415	10,261	1,0466	11,476	1,0517	12,690	1,0568	13,904
1,0416	10,285	1,0467	11,500	1,0518	12,714	1,0569	13,928
1,0417	10,309	1,0468	11,523	1,0519	12,738	1,0570	13,952
1,0418	10,333	1,0469	11,547	1,0520	12,761	1,0571	13,976
1,0419	10,357	1,0470	11,571	1,0521	12,785	1,0572	14,000
1,0420	10,381	1,0471	11,595	1,0522	12,809	1,0573	14,023
1,0421	10,404	1,0472	11,619	1,0523	12,833	1,0574	14,047
1,0422	10,428	1,0473	11,642	1,0524	12,857	1,0575	14,071
1,0423	10,452	1,0474	11,666	1,0525	12,881	1,0576	14,095
1,0424	10,476	1,0475	11,690	1,0526	12,904	1,0577	14,119
1,0425	10,500	1,0476	11,714	1,0527	12,928	1,0578	14,142
1,0426	10,523	1,0477	11,738	1,0528	12,952	1,0579	14,166
1,0427	10,547	1,0478	11,761	1,0529	12,976	1,0580	14,190
1,0428	10,571	1,0479	11,785	1,0530	13,000	1,0581	14,214
1,0429	10,595	1,0480	11,809	1,0531	13,023	1,0582	14,238
1,0430	10,619	1,0481	11,833	1,0532	13,047	1,0583	14,261
1,0431	10,642	1,0482	11,857	1,0533	13,071	1,0584	14,285
1,0432	10,666	1,0483	11,881	1,0534	13,095	1,0585	14,309
1,0433	10,690	1,0484	11,904	1,0535	13,119	1,0586	14,333
1,0434	10,714	1,0485	11,928	1,0536	13,142	1,0587	14,357
1,0435	10,738	1,0486	11,952	1,0537	13,166	1,0588	14,381
1,0436	10,761	1,0487	11,976	1,0538	13,190	1,0589	14,404
1,0437	10,785	1,0488	12,000	1,0539	13,214	1,0590	14,428
1,0438	10,809	1,0489	12,023	1,0540	13,238	1,0591	14,452
1,0439	10,833	1,0490	12,047	1,0541	13,261	1,0592	14,476
1,0440	10,857	1,0491	12,071	1,0542	13,285	1,0593	44,500
1,0441	10,881	1,0492	12,095	1,0543	13,309	1,0594	14,523
1,0442	10,904	1,0493	12,119	1,0544	13,333	1,0595	14,547
1,0443	10,928	1,0494	12,142	1,0545	13,357	1,0596	14,571
1,0444	10,952	1,0495	12,166	1,0546	13,381	1,0597	14,595
1,0445	10,976	1,0496	12,190	1,0547	13,404	1,0598	14,619
1,0446	11,000	1,0497	12,214	1,0548	13,428	1,0599	14,642

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometeranzeige in Prozenten
1,0600	14,666	1,0651	15,860	1,0701	17,022	1,0751	18,158
1,0601	14,690	1,0652	15,883	1,0702	17,045	1,0752	18,181
1,0602	14,714	1,0653	15,907	1,0703	17,067	1,0753	18,204
1,0603	14,738	1,0654	15,930	1,0704	17,090	1,0754	18,227
1,0604	14,761	1,0655	15,953	1,0705	17,113	1,0755	18,250
1,0605	14,785	1,0656	15,976	1,0706	17,136	1,0756	18,272
1,0606	14,809	1,0657	16,000	1,0707	17,158	1,0757	18,295
1,0607	14,833	1,0658	16,023	1,0708	17,181	1,0758	18,318
1,0608	14,857	1,0659	16,046	1,0709	17,204	1,0759	18,340
1,0609	14,881	1,0660	16,070	1,0710	17,227	1,0760	18,363
1,0610	14,904	1,0661	16,093	1,0711	17,250	1,0761	18,386
1,0611	14,928	1,0662	16,116	1,0712	17,272	1,0762	18,409
1,0612	14,952	1,0663	16,139	1,0713	17,295	1,0763	18,431
1,0613	14,976	1,0664	16,162	1,0714	17,318	1,0764	18,454
1,0614	15,000	1,0665	16,186	1,0715	17,340	1,0765	18,477
1,0615	15,023	1,0666	16,209	1,0716	17,363	1,0766	18,500
1,0616	15,046	1,0667	16,232	1,0717	17,386	1,0767	18,522
1,0617	15,070	1,0668	16,255	1,0718	17,409	1,0768	18,545
1,0618	15,093	1,0669	16,278	1,0719	17,431	1,0769	18,569
1,0619	15,116	1,0670	16,302	1,0720	17,454	1,0770	18,590
1,0620	15,139	1,0671	16,325	1,0721	17,477	1,0771	18,613
1,0621	15,162	1,0672	16,348	1,0722	17,500	1,0772	18,636
1,0622	15,186	1,0673	16,371	1,0723	17,522	1,0773	18,659
1,0623	15,209	1,0674	16,395	1,0724	17,545	1,0774	18,681
1,0624	15,232	1,0675	16,418	1,0725	17,568	1,0775	18,704
1,0625	15,255	1,0676	16,441	1,0726	17,590	1,0776	18,727
1,0626	15,279	1,0677	16,464	1,0727	17,613	1,0777	18,750
1,0627	15,302	1,0678	16,488	1,0728	17,636	1,0778	18,772
1,0628	15,325	1,0679	16,511	1,0729	17,659	1,0779	18,795
1,0629	15,348	1,0680	16,534	1,0730	17,681	1,0780	18,818
1,0630	15,371	1,0681	16,557	1,0731	17,704	1,0781	18,841
1,0631	15,395	1,0682	16,581	1,0732	17,727	1,0782	18,863
1,0632	15,418	1,0683	16,604	1,0733	17,750	1,0783	18,886
1,0633	15,441	1,0684	16,627	1,0734	17,772	1,0784	18,909
1,0634	15,464	1,0685	16,650	1,0735	17,795	1,0785	18,931
1,0635	15,488	1,0686	16,674	1,0736	17,818	1,0786	18,954
1,0636	15,501	1,0687	16,697	1,0737	17,841	1,0787	18,977
1,0637	15,534	1,0688	16,721	1,0738	17,863	1,0788	19,000
1,0638	15,557	1,0689	16,744	1,0739	17,886	1,0789	19,022
1,0639	15,581	1,0690	16,767	1,0740	17,909	1,0790	19,045
1,0640	15,604	1,0691	16,790	1,0741	17,931	1,0791	19,067
1,0641	15,627	1,0692	16,814	1,0742	17,954	1,0792	19,090
1,0642	15,650	1,0693	16,837	1,0743	17,977	1,0793	19,113
1,0643	15,674	1,0694	16,860	1,0744	18,000	1,0794	19,136
1,0644	15,697	1,0695	16,883	1,0745	18,022	1,0795	19,158
1,0645	15,721	1,0696	16,907	1,0746	18,045	1,0796	19,181
1,0646	15,744	1,0697	16,930	1,0747	18,067	1,0797	19,204
1,0647	15,767	1,0698	16,953	1,0748	18,090	1,0798	19,227
1,0648	15,790	1,0699	16,976	1,0749	18,113	1,0799	19,250
1,0649	15,814	1,0700	17,000	1,0750	18,136	1,0800	19,272
1,0650	15,837						

Tabelle XIV.

Vergleichende Angaben zwischen spezifischem Gewicht, Graden Brix und Graden Beaumé.[1])

Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
0,0	1,00000	0,00	4,0	1,01570	2,27	8,0	1,03187	4,53
0,1	1,00038	0,06	4,1	1,01610	2,33	8,1	1,03228	4,59
0,2	1,00077	0,11	4,2	1,01650	2,38	8,2	1,03270	4,65
0,3	1,00116	0,17	4,3	1,01690	2,44	8,3	1,03311	4,70
0,4	1,00155	0,23	4,4	1,01730	2,50	8,4	1,03352	4,76
0,5	1,00193	0,28	4,5	1,01770	2,55	8,5	1,03393	4,82
0,6	1,00232	0,34	4,6	1,01810	2,61	8,6	1,03434	4,87
0,7	1,00271	0,40	4,7	1,01850	2,67	8,7	1,03475	4,93
0,8	1,00310	0,45	4,8	1,01890	2,72	8,8	1,03517	4,99
0,9	1,00349	0,51	4,9	1,01930	2,78	8,9	1,03558	5,04
1,0	1,00388	0,57	5,0	1,01970	2,84	9,0	1,03599	5,10
1,1	1,00427	0,63	5,1	1,02010	2,89	9,1	1,03640	5,16
1,2	1,00466	0,68	5,2	1,02051	2,95	9,2	1,03682	5,21
1,3	1,00505	0,74	5,3	1,02091	3,01	9,3	1,03723	5,27
1,4	1,00544	0,80	5,4	1,02131	3,06	9,4	1,03765	5,33
1,5	1,00583	0,85	5,5	1,02171	3,12	9,5	1,03806	5,38
1,6	1,00622	0,91	5,6	1,02211	3,18	9,6	1,03848	5,44
1,7	1,00662	0,97	5,7	1,02252	3,23	9,7	1,03889	5,50
1,8	1,00701	1,02	5,8	1,02292	3,29	9,8	1,03931	5,55
1,9	1,00740	1,08	5,9	1,02333	3,35	9,9	1,03972	5,61
2,0	1,00779	1,14	6,0	1,02373	3,40	10,0	1,04014	5,67
2,1	1,00818	1,19	6,1	1,02413	3,46	10,1	1,04055	5,72
2,2	1,00858	1,25	6,2	1,02454	3,52	10,2	1,04097	5,78
2,3	1,00897	1,31	6,3	1,02494	3,57	10,3	1,04139	5,83
2,4	1,00936	1,36	6,4	1,02535	3,63	10,4	1,04180	5,89
2,5	1,00976	1,42	6,5	1,02575	3,69	10,5	1,04222	5,95
2,6	1,01015	1,48	6,6	1,02616	3,74	10,6	1,04264	6,00
2,7	1,01055	1,53	6,7	1,02657	3,80	10,7	1,04306	6,06
2,8	1,01094	1,59	6,8	1,02697	3,86	10,8	1,04348	6,12
2,9	1,01134	1,65	6,9	1,02738	3,91	10,9	1,04390	6,17
3,0	1,01173	1,70	7,0	1,02779	3,97	11,0	1,04431	6,23
3,1	1,01213	1,76	7,1	1,02819	4,03	11,1	1,04473	6,29
3,2	1,01252	1,82	7,2	1,02860	4,08	11,2	1,04515	6,34
3,3	1,01292	1,87	7,3	1,02901	4,14	11,3	1,04557	6,40
3,4	1,01332	1,93	7,4	1,02942	4,20	11,4	1,04599	6,46
3,5	1,01371	1,99	7,5	1,02983	4,25	11,5	1,04641	6,51
3,6	1,01411	2,04	7,6	1,03024	4,31	11,6	1,04683	6,57
3,7	1,01451	2,10	7,7	1,03064	4,37	11,7	1,04726	6,62
3,8	1,01491	2,16	7,8	1,03105	4,42	11,8	1,04768	6,68
3,9	1,01531	2,21	7,9	1,03146	4,48	11,9	1,04810	6,74

[1]) Unter „Graden Beaumé“ sind hier die neuen Grade Beaumé zu verstehen, wie sie von Mategchek und Scheibler nach der von Gerlach aufgestellten neuen Umrechnungsformel berechnet worden sind. Die ursprüngliche Umrechnungsformel von Brix enthielt Unrichtigkeiten. Die Unterschiede zwischen alten und neuen Graden sind bei den niederen Graden nur gering; bei den höheren Graden, etwa von 10° anfangend bis 95°, betragen sie steigend von 0,1--1,0°, um welche die alten Grade niedriger liegen. Im Handel wird noch vielfach an den alten Graden festgehalten.

Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
12,0	1,04852	6,79	17,0	1,07002	9,61	22,0	1,09231	12,40
12,1	1,04894	6,85	17,1	1,07046	9,66	22,1	1,09276	12,46
12,2	1,04937	6,91	17,2	1,07090	9,72	22,2	1,09321	12,52
12,3	1,04979	6,96	17,3	1,07133	9,77	22,3	1,09367	12,57
12,4	1,05021	7,02	17,4	1,07177	9,83	22,4	1,09412	12,63
12,5	1,05064	7,08	17,5	1,07221	9,89	22,5	1,09458	12,68
12,6	1,05106	7,13	17,6	1,07265	9,94	22,6	1,09503	12,74
12,7	1,05149	7,19	17,7	1,07309	10,00	22,7	1,09549	12,80
12,8	1,05191	7,24	17,8	1,07353	10,06	22,8	1,09595	12,85
12,9	1,05233	7,30	17,9	1,07397	10,11	22,9	1,09640	12,91
13,0	1,05276	7,36	18,0	1,07441	10,17	23,0	1,09686	12,96
13,1	1,05318	7,41	18,1	1,07485	10,22	23,1	1,09732	13,02
13,2	1,05361	7,47	18,2	1,07530	10,28	23,2	1,09777	13,07
13,3	1,05404	7,53	18,3	1,07574	10,33	23,3	1,09823	13,13
13,4	1,05446	7,58	18,4	1,07618	10,39	23,4	1,09869	13,19
13,5	1,05489	7,64	18,5	1,07662	10,45	23,5	1,09915	13,24
13,6	1,05532	7,69	18,6	1,07706	10,50	23,6	1,09961	13,30
13,7	1,05574	7,75	18,7	1,07751	10,56	23,7	1,10007	13,35
13,8	1,05617	7,81	18,8	1,07795	10,62	23,8	1,10053	13,41
13,9	1,05660	7,86	18,9	1,07839	10,67	23,9	1,10099	13,46
14,0	1,05703	7,92	19,0	1,07884	10,73	24,0	1,10145	13,52
14,1	1,05746	7,98	19,1	1,07928	10,78	24,1	1,10191	13,58
14,2	1,05789	8,03	19,2	1,07973	10,84	24,2	1,10237	13,63
14,3	1,05831	8,09	19,3	1,08017	10,90	24,3	1,10283	13,69
14,4	1,05874	8,14	19,4	1,08062	10,95	24,4	1,10329	13,74
14,5	1,05917	8,20	19,5	1,08106	11,01	24,5	1,10375	13,80
14,6	1,05960	8,26	19,6	1,08151	11,06	24,6	1,10421	13,85
14,7	1,06003	8,31	19,7	1,08196	11,12	24,7	1,10468	13,91
14,8	1,06047	8,37	19,8	1,08240	11,18	24,8	1,10514	13,96
14,9	1,06090	8,43	19,9	1,08285	11,27	24,9	1,10560	14,02
15,0	1,06133	8,48	20,0	1,08329	11,29	25,0	1,10607	14,08
15,1	1,06176	8,54	20,1	1,08374	11,34	25,1	1,10653	14,13
15,2	1,06219	8,59	20,2	1,08419	11,40	25,2	1,10700	14,19
15,3	1,06262	8,65	20,3	1,08464	11,45	25,3	1,10746	14,24
15,4	1,06306	8,71	20,4	1,08509	11,51	25,4	1,10793	14,30
15,5	1,06349	8,76	20,5	1,08553	11,57	25,5	1,10839	14,35
15,6	1,06392	8,82	20,6	1,08599	11,62	25,6	1,10886	14,41
15,7	1,06436	8,88	20,7	1,08643	11,68	25,7	1,10932	14,47
15,8	1,06479	8,93	20,8	1,08688	11,73	25,8	1,10979	14,52
15,9	1,06522	8,99	20,9	1,08733	11,79	25,9	1,11026	14,58
16,0	1,06566	9,04	21,0	1,08778	11,85	26,0	1,11072	14,63
16,1	1,06609	9,10	21,1	1,08824	11,90	26,1	1,11119	14,69
16,2	1,06653	9,16	21,2	1,08869	11,96	26,2	1,11166	14,74
16,3	1,06696	9,21	21,3	1,08914	12,01	26,3	1,11213	14,80
16,4	1,06740	9,27	21,4	1,08959	12,07	26,4	1,11259	14,85
16,5	1,06783	9,33	21,5	1,09004	12,13	26,5	1,11306	14,91
16,6	1,06827	9,38	21,6	1,09049	12,18	26,6	1,11353	14,97
16,7	1,06871	9,44	21,7	1,09095	12,24	26,7	1,11400	15,02
16,8	1,06914	9,49	21,8	1,09140	12,29	26,8	1,11447	15,08
16,9	1,06958	9,55	21,9	1,09185	12,35	26,9	1,11494	15,13

Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
27,0	1,11541	15,19	32,0	1,13934	17,95	37,0	1,16413	20,70
27,1	1,11588	15.24	32,1	1,13983	18,01	37,1	1,16464	20,75
27,2	1,11635	15,30	32,2	1,14032	18,06	37,2	1,16514	20,80
27,3	1,11682	15,35	32,3	1,14081	18,12	37,3	1,16565	20,86
27,4	1,11729	15,41	32,4	1,14129	18,17	37,4	1,16616	20,91
27,5	1,11776	15,46	32,5	1,14178	18,23	37,5	1,16666	20,97
27,6	1,11824	15,52	32,6	1,14227	18,28	37,6	1,16717	21,02
27,7	1,11871	15,58	32,7	1,14276	18,34	37.7	1,16768	21,08
27,8	1,11918	15,63	32,8	1,14325	18,39	37,8	1,16818	21,13
27,9	1,11965	15,69	32,9	1,14374	18,45	37,9	1,16869	21,19
28,0	1,12013	15,74	33,0	1,14423	18,50	38,0	1,16920	21,24
28,1	1,12060	15,80	33,1	1,14472	18.56	38,1	1,16971	21.30
28,2	1,12107	15,85	33,2	1,14521	18,61	38,2	1,17022	21,35
28,3	1,12155	15,91	33,3	1,14570	18,67	38,3	1,17072	21,40
28,4	1,12202	15,96	33,4	1,14620	18,72	38,4	1,17122	21,46
28,5	1,12250	16,02	33,5	1,14669	18,78	38,5	1,17174	21,51
28,6	1,12297	16,07	33,6	1,14718	18,83	38,6	1,17225	21,57
28,7	1,12345	16,13	33,7	1,14767	18,89	38,7	1,17276	21,62
28,8	1,12393	16,18	33,8	1,14817	18,94	38,8	1,17327	21,68
28,9	1,12440	16,24	33,9	1,14866	19,00	38,9	1,17379	21,73
29,0	1,12488	16,30	34,0	1,14915	19,05	39,0	1,17430	21,79
29,1	1,12536	16,35	34,1	1,14965	19,11	39,1	1,17481	21,84
29,2	1,12583	16,41	34,2	1,15014	19,16	39,2	1,17532	21,90
29,3	1,12631	16,46	34,3	1,15064	19,22	39,3	1,17583	21,95
29,4	1,12679	16,52	34,4	1,15113	19,27	39,4	1,17635	22,00
29,5	1,12727	16.57	34,5	1,15163	19.33	39,5	1,17686	22,06
29,6	1,12775	16,63	34,6	1,15213	19,38	39,6	1,17737	22,11
29,7	1,12823	16,68	34,7	1,15262	19,44	39,7	1,17789	22,17
29,8	1,12871	16,74	34,8	1,15312	19,49	39,8	1,17840	22,22
29,9	1,12919	16,79	34,9	1,15362	19,55	39,9	1,17892	22,28
30,0	1,12967	16,85	35,0	1,15411	19,60	40,0	1,17943	22,33
30,1	1,13015	16,90	35,1	1,15461	19,66	40,1	1,17995	22,38
30,2	1,13063	16,96	35,2	1,15511	19,71	40,2	1,18046	22,44
30,3	1,13111	17,01	35,3	1,15561	19,76	40,3	1,18098	22,49
30,4	1,13159	17,07	35,4	1,15611	19,82	40,4	1,18150	22,55
30,5	1,13207	17,12	35,5	1,15661	19,87	40,5	1,18201	22,60
30,6	1,13255	17,18	35,6	1,15710	19,93	40,6	1,18253	22,66
30,7	1,13304	17,23	35,7	1,15760	19,98	40,7	1,18305	22,71
30,8	1,13352	17,29	35,8	1,15810	20,04	40,8	1,18357	22,77
30,9	1,13400	17,35	35,9	1,15861	20,09	40,9	1,18408	22,82
31,0	1,13449	17,40	36,0	1,15911	20,15	41,0	1,18460	22,87
31,1	1,13497	17,46	36,1	1,15961	20,20	41,1	1,18512	22,93
31,2	1,13545	17,51	36,2	1,16011	20,26	41.2	1,18564	22,98
31,3	1,13594	17,57	36,3	1,16061	20,31	41,3	1,18616	23,04
31,4	1,13642	17,62	36,4	1,16111	20,37	41,4	1,18668	23,09
31,5	1,13691	17,68	36,5	1,16162	20,42	41,5	1,18720	23,15
31,6	1,13740	17,73	36,6	1,16212	20,48	41,6	1,18772	23,20
31,7	1,13788	17,79	36,7	1,16262	20,53	41,7	1,18824	23,25
31,8	1,13837	17,84	36,8	1,16313	20,59	41,8	1,18887	23,31
31,9	1,13885	17,90	36,9	1,16363	20,64	41,9	1,18929	23,36

Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
42,0	1,18981	23,42	47,0	1,21639	26,11	52,0	1,24390	28,78
42,1	1,19033	23,47	47,1	1,21693	26,17	52,1	1,24446	28,83
42,2	1,19086	23,52	47,2	1,21747	26,22	52,2	1,24502	28,89
42,3	1,19138	23,58	47,3	1,21802	26,27	52,3	1,24558	28,94
42,4	1,19190	23,63	47,4	1,21856	26,33	52,4	1.24614	28,99
42,5	1,19243	23,69	47,5	1,21910	26,38	52,5	1,24670	29,05
42,6	1,19295	23,74	47,6	1,21964	26,43	52,6	1,24726	29,10
42,7	1,19348	23,79	47,7	1,22019	26,49	52,7	1,24782	29,15
42,8	1,19400	23,85	47,8	1,22073	26,54	52,8	1,24839	29,20
42,9	1,19453	23,90	47,9	1,22127	26,59	52,9	1,24895	29,26
43,0	1,19505	23,96	48,0	1,22182	26,65	53,0	1,24951	29,31
43,1	1,19558	24,01	48,1	1,22236	26,70	53,1	1,25008	29,36
43,2	1,19611	24,07	48,2	1,22291	26,75	53,2	1,25064	29,42
43,3	1,19669	24,12	48,3	1,22345	26,81	53,3	1,25120	29,47
43,4	1,19716	24,17	48,4	1,22400	26,86	53,4	1,25177	29,52
43,5	1,19769	24,23	48,5	1,22455	26,92	53,5	1,25233	29,57
43,6	1,19822	24,28	48,6	1,22509	26,97	53,6	1,25290	29,63
43,7	1,19875	24,34	48,7	1,22564	27,02	53,7	1,25347	29,68
43,8	1,19927	24,39	48,8	1,22619	27,08	53,8	1,25403	29,73
43,9	1,19980	24,44	48,9	1,22673	27,13	53,9	1,25460	29,79
44,0	1,20033	24,50	49,0	1,22728	27,18	54,0	1,25517	29,84
44,1	1,20086	24,55	49,1	1,22783	27,24	54,1	1.25573	29,89
44,2	1,20139	24,61	49,2	1,22838	27,29	54,2	1,25630	29.94
44,3	1,20192	24,66	49,3	1,22893	27,34	54,3	1,25687	30,00
44,4	1,20245	24,71	49,4	1,22948	27,40	54,4	1,25744	30,05
44,5	1,20299	24,77	49,5	1,23003	27,45	54,5	1,25801	30,10
44,6	1,20352	24,82	49,6	1,23058	27,50	54,6	1,25857	30,16
44,7	1,20405	24,88	49,7	1,23113	27,56	54,7	1,25914	30,21
44,8	1,20458	24,93	49,8	1,23168	27,61	54,8	1,25971	30,26
44,9	1,20512	24,98	49,9	1,23223	27,66	54,9	1,26028	30,31
45,0	1,20565	25,04	50,0	1,23278	27,72	55,0	1,26086	30,37
45,1	1,20618	25,09	50,1	1,23334	27,77	55,1	1,26143	30,42
45,2	1,20672	25,14	50,2	1,23389	27,82	55,2	1,26200	30,47
45,3	1,20725	25,20	50,3	1,23444	27,88	55,3	1,26257	30,53
45,4	1,20779	25,25	50,4	1,23499	27,93	55,4	1,26314	30,58
45,5	1,20832	25,31	50,5	1,23555	27,98	55,5	1,26372	30,63
45,6	1,20886	25,36	50,6	1,23610	28,04	55,6	1,26429	30,68
45,7	1,20939	25.41	50,7	1,23666	28,09	55,7	1,26486	30,74
45,8	1,20993	25,47	50,8	1,23721	28,14	55,8	1,26544	30,79
45,9	1,21046	25,52	50,9	1,23777	28,20	55,9	1,26601	30,84
46,0	1,21100	25,57	51,0	1,23832	28,25	56,0	1,26658	30,89
46,1	1,21154	25,63	51,1	1,23888	28,30	56,1	1,26716	30,95
46,2	1,21208	25,68	51,2	1,23943	28,36	56,2	1,26773	31,00
46.3	1,21261	25,74	51,3	1,23999	28,41	56,3	1,26831	31,05
46,4	1,21315	25,79	51,4	1,24055	28,46	56,4	1,26889	31,10
46,5	1,21369	25,84	51,5	1,24111	28,51	56,5	1,26946	31,16
46,6	1,21423	25,90	51,6	1,24166	28,57	56,6	1,27004	31,21
46,7	1,21477	25,95	51,7	1,24222	28,62	56,7	1,27062	31,26
46,8	1,21531	26,00	51,8	1,24278	28,67	56,8	1,27120	31,31
46,9	1,21585	26,06	51,9	1,24334	28,73	56,9	1,27177	31,37

Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
57,0	1,27235	31,42	62,0	1,30177	34,03	67,0	1,33217	36,60
57,1	1,27293	31,47	62,1	1,30237	34,08	67,1	1,33278	36,65
57,2	1,27351	31,52	62,2	1,30297	34,13	67,2	1,33340	36,70
57,3	1,27409	31,58	62,3	1,30356	34,18	67,3	1,33402	36,75
57,4	1,27467	31,63	62,4	1,30416	34,23	67,4	1,33464	36,80
57,5	1,27525	31,68	62,5	1,30476	34,28	67,5	1,33526	36,85
57,6	1,27583	31,73	62,6	1,30536	34,34	67,6	1,33588	36,90
57,7	1,27641	31,79	62,7	1,30596	34,39	67,7	1,33650	36,96
57,8	1,27699	31,84	62,8	1,30657	34,44	67,8	1,33712	37,01
57,9	1,27758	31,89	62,9	1,30717	34,49	67,9	1,33744	37,06
58,0	1,27816	31,94	63,0	1,30777	34,54	68,0	1,33836	37,11
58,1	1,27874	32,00	63,1	1,30837	34,59	68,1	1,33899	37,16
58,2	1,27932	32,05	63,2	1,30897	34,65	68,2	1,33961	37,21
58,3	1,27991	32,10	63,3	1,30958	34,70	68,3	1,34023	37,26
58,4	1,28049	32,15	63,4	1,31018	34,75	68,4	1,34085	37,31
58,5	1,28107	32,20	63,5	1,31078	34,80	68,5	1,34148	37,36
58,6	1,28166	32,26	63,6	1,31139	34,85	68,6	1,34210	37,41
58,7	1,28224	32,31	63,7	1,31199	34,90	68,7	1,34273	37,47
58,8	1,28283	32,36	63,8	1,31260	34,96	68,8	1,34335	37,52
58,9	1,28342	32,41	63,9	1,31320	35,01	68,9	1,34398	37,57
59,0	1,28400	32,42	64,0	1,31381	35,06	69,0	1,34460	37,62
59,1	1,28459	32,52	64,1	1,31442	35,11	69,1	1,34523	37,67
59,2	1,28518	32,57	64,2	1,31502	35,16	69,2	1,34585	37,72
59,3	1,28576	32,62	64,3	1,31563	35,21	69,3	1,34648	37,77
59,4	1,28635	32,67	64,4	1,31624	35,27	69,4	1,34711	37,82
59,5	1,28694	32,73	64,5	1,31684	35,32	69,5	1,34774	37,87
59,6	1,28753	32,78	64,6	1,31745	35,37	69,6	1,34836	37,92
59,7	1,28812	32,83	64,7	1,31806	35,42	69,7	1,34899	37,97
59,8	1,28871	32,88	64,8	1,31867	35,47	69,8	1,34962	38,02
59,9	1,28930	32,93	64,9	1,31928	35,52	69,9	1,35025	38,07
60,0	1,28989	32,99	65,0	1,31989	35,57	70,0	1,35088	38,12
60,1	1,29048	33,04	65,1	1,32050	35,63	70,1	1,35155	38,18
60,2	1,29107	33,09	65,2	1,32111	35,68	70,2	1,35214	38,23
60,3	1,29166	33,14	65,3	1,32172	35,73	70,3	1,35277	38,28
60,4	1,29225	33,20	65,4	1,32233	35,78	70,4	1,35340	38,33
60,5	1,29284	33,25	65,5	1,32294	35,83	70,5	1,35403	38,38
60,6	1,29343	33,30	65,6	1,32355	35,88	70,6	1,35466	38,43
60,7	1,29403	33,35	65,7	1,32417	35,93	70,7	1,35530	38,48
60,8	1,29462	33,40	65,8	1,32478	35,98	70,8	1,35593	38,53
60,9	1,29521	33,46	65,9	1,32539	36,04	70,9	1,35656	38,58
61,0	1,29581	33,51	66,0	1,32601	36,09	71,0	1,35720	38,63
61,1	1,29646	33,56	66,1	1,32662	36,14	71,1	1,35783	38,68
61,2	1,29700	33,61	66,2	1,32724	36,19	71,2	1,35847	38,73
61,3	1,29759	33,66	66,3	1,32785	36,24	71,3	1,35910	38,78
61,4	1,29819	33,71	66,4	1,32847	36,29	71,4	1,35974	38,83
61,5	1,29878	33,77	66,5	1,32908	36,34	71,5	1,36037	38,88
61,6	1,29938	33,82	66,6	1,32970	36,39	71,6	1,36101	38,93
61,7	1,29998	33,87	66,7	1,33031	36,45	71,7	1,36164	38,98
61,8	1,30057	33,92	66,8	1,33093	36,50	71,8	1,36228	39,03
61,9	1,30117	33,97	66,9	1,33155	36,55	71,9	1,36292	39,08

Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
72,0	1,36355	39.13	77.0	1.39595	41,63	82,0	1,42934	44,09
72,1	1.36419	39.19	77,1	1.39660	41.68	82,1	1,43002	44,14
72.2	1,36483	39.24	77.2	1.39726	41.73	82.2	1,43070	44,19
72,3	1,36547	39.29	77.3	1.39792	41.78	82,3	1,43137	44,24
72.4	1.36611	36.34	77.4	1.39858	41.83	82.4	1,43205	44,28
72,5	1,36675	39.39	77.5	1.39924	41.88	82.5	1,43273	44.33
72,6	1.36739	39.44	77.6	1,39990	41.93	82.6	1.43341	44,38
72,7	1,36803	39.49	77,7	1.40056	41.98	82.7	1,43409	44.43
72,8	1.36867	39.54	77.8	1.40122	42.03	82.8	1,43478	44.48
72,9	1,36931	39.59	77.9	1,40188	42,08	82.9	1,43546	44.53
73,0	1,36995	39.64	78,0	1,40254	42.13	83,0	1,43614	44,58
73,1	1.37059	39.69	78.1	1,40321	42.18	83,1	1,43682	44,62
73,2	1,37124	39.74	78,2	1,40387	42,23	83,2	1.43750	44.67
73,3	1,37188	39.79	78,3	1,40453	42.28	83,3	1.43819	44,72
73,4	1,37252	39.84	78.4	1,40520	42.32	83,4	1.43887	44,77
73,5	1.37317	39.89	78,5	1,40586	42,37	83,5	1,43955	44.82
73,6	1,37381	39,94	78.6	1,40652	42,42	83.6	1.44024	44.87
73,7	1,37446	39.99	78,7	1.40719	42,47	83,7	1,44092	44.91
73,8	1,37510	40.04	78,8	1,40785	42,52	83.8	1,44161	44.96
73,9	1,37575	40,09	78.9	1,40852	42,57	83,9	1,44229	45.01
74,0	1,37639	40.14	79,0	1,40918	42,62	84,0	1,44298	45,06
74,1	1,37704	40,19	79.1	1,40985	42,67	84,1	1,44367	45,11
74,2	1,37768	40.24	79,2	1,41052	42.72	84.2	1,44435	45,16
74,3	1,37833	40.29	79.3	1,41118	42,77	84,3	1,44504	45,21
74,4	1,37898	40.34	79,4	1,41185	42.82	84,4	1,44573	45,25
74,5	1,37962	40.39	79,5	1,41252	42,87	84,5	1,44641	45,30
74,6	1,38027	40.44	79,6	1,41318	42,92	84,6	1,44710	45,35
74,7	1,38092	40,49	79.7	1,41385	42,96	84,7	1,44779	45,40
74,8	1,38157	40,54	79,8	1,41452	43,01	84.8	1,44848	45,45
74,9	1,38222	40,59	79,9	1,41519	43,06	84.9	1,44917	45,49
75,0	1,38287	40.64	80,0	1,41586	43,11	85,0	1,44986	45,54
75,1	1,38352	40,69	80,1	1,41653	43,16	85,1	1,45055	45,59
75,2	1,38417	40,74	80,2	1,41720	43,21	85,2	1,45124	45,64
75,3	1,38482	40,79	80.3	1,41787	43,26	85,3	1,45193	45,69
75,4	1,38547	40,84	80,4	1,41854	43,31	85,4	1,45262	45,74
75,5	1,38612	40,89	80,5	1,41921	43,36	85,5	1,45331	45,78
75,6	1,38677	40,94	80,6	1,41989	43,41	85,6	1,45401	45,83
75,7	1,38743	40,99	80,7	1,42056	43,45	85,7	1,45470	45,88
75,8	1,38808	41,04	80,8	1,42123	43,50	85,8	1,45539	45,93
75,9	1,38873	41,09	80,9	1,42190	43,55	85,9	1,45609	45,98
76,0	1,38939	41,14	81,0	1,42258	43,60	86,0	1,45678	46,02
76,1	1,39004	41,19	81,1	1,42325	43,65	86,1	1,45748	46,07
76,2	1,39070	41,24	81,2	1,42393	43,70	86,2	1,45817	46,12
76,3	1,39135	41,29	81,3	1,42460	43,75	86,3	1,45887	46,17
76,4	1,39201	41,33	81,4	1,42528	43,80	86,4	1,45956	46,22
76,5	1,39266	41,38	81,5	1,42595	43,85	86,5	1,46026	46,26
76,6	1,39332	41,43	81,6	1,42663	43,89	86,6	1,46095	46,31
76,7	1,39397	41,48	81,7	1,42731	43,94	86,7	1,46165	46,36
76,8	1,39463	41,53	81,8	1,42798	43,99	86,8	1,46235	46,41
76,9	1,39529	41,58	81,9	1,42866	44,04	86,9	1,46304	46,46

Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
87,0	1,46374	46,50	92,0	1,49915	48,87	97,0	1,53550	51,19
87,1	1,46444	46,55	92,1	1,49987	48,92	97,1	1,53624	51,24
87,2	1,46514	46,60	92,2	1,50058	48,96	97,2	1,53698	51,28
87,3	1,46584	46,65	92,3	1,50130	49,01	97,3	1,53772	51,33
87,4	1,46654	46,69	92,4	1,50202	49,06	97,4	1,53846	51,38
87,5	1,46724	46,74	92,5	1,50274	49,11	97,5	1,53920	51,42
87,6	1,46794	46,79	92,6	1,50346	49,15	97,6	1,53994	51,47
87,7	1,46864	46,84	92,7	1,50419	49,20	97,7	1,54068	51,51
87,8	1,46934	46,88	92,8	1,50491	49,25	97,8	1,54142	51,56
87,9	1,47004	46,93	92,9	1,50563	49,29	97,9	1,54216	51,60
88,0	1,47074	46,98	93,0	1,50633	49,34	98,0	1,54290	51,65
88,1	1,47145	47,03	93,1	1,50707	49,39	98,1	1,54365	51,70
88,2	1,47215	47,08	93,2	1,50779	49,43	98,2	1,54440	51,74
88,3	1,47285	47,12	93,3	1,50852	49,48	98,3	1,54515	51,79
88,4	1,47356	47,17	93,4	1,50924	49,53	98,4	1,54590	51,83
88,5	1,47426	47,22	93,5	1,50996	49,57	98,5	1,54665	51,88
88,6	1,47496	47,27	93,6	1,51069	49,62	98,6	1,54740	51,92
88,7	1,47567	47,31	93,7	1,51141	49,67	98,7	1,54815	51,97
88,8	1,47637	47,36	93,8	1,51214	49,71	98,8	1,54890	52,01
88,9	1,47708	47,41	93,9	1,51286	49,76	98,9	1,54965	52,06
89,0	1,47778	47,46	94,0	1,51359	49,81	99,0	1,55040	52,11
89,1	1,47849	47,50	94,1	1,51431	49,85	99,1	1,55115	52,15
89,2	1,47920	47,55	94,2	1,51504	49,90	99,2	1,55189	52,20
89,3	1,47991	47,60	94,3	1,51577	49,94	99,3	1,55264	52,24
89,4	1,48061	47,65	94,4	1,51649	49,99	99,4	1,55338	52,29
89,5	1,48132	47,69	94,5	1,51722	50,04	99,5	1,55413	52,33
89,6	1,48203	47,74	94,6	1,51795	50,08	99,6	1,55487	52,38
89,7	1,48274	47,79	94,7	1,51868	50,13	99,7	1,55562	52,42
89,8	1,48345	47,83	94,8	1,51941	50,18	99,8	1,55636	52,47
89,9	1,48416	47,88	94,9	1,52014	50,22	99,9	1,55711	52,51
90,0	1,48486	47,93	95,0	1,52087	50,27	100,0	1,55785	52,56
90,1	1,48558	47,98	95,1	1.52159	50,32			
90,2	1,48629	48,02	95,2	1,52232	50,36			
90,3	1,48700	48,07	95,3	1,52304	50,41			
90,4	1,48771	48,12	95,4	1,52376	50,45			
90,5	1,48842	48,17	95,5	1,52449	50,50			
90,6	1,48913	48,21	95,6	1,52521	50,55			
90,7	1,48985	48,26	95,7	1,52593	50,59			
90,8	1,49056	48,31	95,8	1,52665	50,64			
90,9	1,49127	48,35	95,9	1,52738	50,69			
91,0	1,49199	48,40	96,0	1,52810	50,73			
91,1	1,49270	48,45	96,1	1,52884	50,78			
91,2	1,49342	48,50	96,2	1,52958	50,82			
91,3	1,49413	48,54	96,3	1,53032	50,87			
91,4	1,49485	48,59	96,4	1,53106	50,92			
91,5	1,49556	48,64	96,5	1,53180	50,96			
91,6	1,49628	48,68	96,6	1,53254	51,01			
91,7	1,49700	48,73	96,7	1,53328	51,05			
91,8	1,49771	48,78	96,8	1,53402	51,10			
91,9	1,49843	48,82	96,9	1,53476	51,15			

Tabelle XV.

Ermittelung des Extraktgehaltes klarer Dekoktions- und Infusionswürzen und entalkoholter Bierextraktlösungen nach Schulze-Ostermann.[1])

Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Ertraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Ertraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0000	0,00	0,00	1,0030	0,79	0,79	1,0060	1,56	1,57	1,0090	2,33	2,35
1,0001	0,03	0,03	1,0031	0,81	0,81	1,0061	1,59	1,60	1,0091	2,35	2,37
1,0002	0,05	0,05	1,0032	0,84	0,84	1,0062	1,62	1,63	1,0092	2,38	2,40
1,0003	0,08	0,08	1,0033	0,87	0,87	1,0063	1,64	1,65	1,0093	2,41	2,43
1,0004	0,10	0,10	1,0034	0,89	0,89	1,0064	1,67	1,68	1,0094	2,43	2,45
1,0005	0,13	0,13	1,0035	0,92	0,92	1,0065	1,69	1,70	1,0095	2,46	2,48
1,0006	0,16	0,16	1,0036	0,94	0,94	1,0066	1,72	1,73	1,0096	2,48	2,50
1,0007	0,18	0,18	1,0037	0,97	0,97	1,0067	1,74	1,75	1,0097	2,51	2,53
1,0008	0,21	0,21	1,0038	1,00	1,00	1,0068	1,77	1,78	1,0098	2,53	2,55
1,0009	0,24	0,24	1,0039	1,02	1,02	1,0069	1,79	1,80	1,0099	2,56	2,59
1,0010	0,26	0,26	1,0040	1,05	1,05	1,0070	1,82	1,83	1,0100	2,58	2,61
1,0011	0,29	0,29	1,0041	1,08	1,08	1,0071	1,84	1,85	1,0101	2,61	2,64
1,0012	0,31	0,31	1,0042	1,10	1,10	1,0072	1,87	1,88	1,0102	2,64	2,67
1,0013	0,34	0,34	1,0043	1,13	1,13	1,0073	1,90	1,91	1,0103	2,66	2,69
1,0014	0,37	0,37	1,0044	1,15	1,16	1,0074	1,92	1,93	1,0104	2,69	2,72
1,0015	0,39	0,39	1,0045	1,18	1,19	1,0075	1,95	1,96	1,0105	2,71	2,74
1,0016	0,42	0,42	1,0046	1,21	1,22	1,0076	1,97	1,98	1,0106	2,74	2,77
1,0017	0,45	0,45	1,0047	1,23	1,24	1,0077	2,00	2,02	1,0107	2,76	2,79
1,0018	0,47	0,47	1,0048	1,26	1,27	1,0078	2,02	2,04	1,0108	2,79	2,82
1,0019	0,50	0,50	1,0049	1,29	1,30	1,0079	2,05	2,07	1,0109	2,82	2,85
1,0020	0,52	0,52	1,0050	1,31	1,32	1,0080	2,07	2,09	1,0110	2,84	2,87
1,0021	0,55	0,55	1,0051	1,34	1,35	1,0081	2,10	2,12	1,0111	2,87	2,90
1,0022	0,58	0,58	1,0052	1,36	1,37	1,0082	2,12	2,14	1,0112	2,89	2,92
1,0023	0,60	0,60	1,0053	1,39	1,40	1,0083	2,15	2,17	1,0113	2,92	2,95
1,0024	0,63	0,63	1,0054	1,41	1,42	1,0084	2,17	2,19	1,0114	2,94	2,97
1,0025	0,66	0,66	1,0055	1,44	1,45	1,0085	2,20	2,22	1,0115	2,97	3,00
1,0026	0,68	0,68	1,0056	1,46	1,47	1,0086	2,23	2,25	1,0116	2,99	3,02
1,0027	0,71	0,71	1,0057	1,49	1,50	1,0087	2,25	2,27	1,0117	3,02	3,06
1,0028	0,73	0,73	1,0058	1,51	1,52	1,0088	2,28	2,30	1,0118	3,05	3,09
1,0029	0,76	0,76	1,0059	1,54	1,55	1,0089	2,30	2,32	1,0119	3,07	3,11

[1]) Diese Tabelle ist nach Trockensubstanz-Bestimmungen bei nur 70—75° und gewöhnlichem Luftdruck ermittelt, unter welchen Verhältnissen, wie H. Ellion angibt, die Maltose nicht ihr Molekül-Kristallwasser abgibt. Die Zahlen drücken daher nicht „Trockensubstanz" aus. H. Ellion hat eine Tabelle berechnet, welche den wirklichen Trockenextrakt (bei 97° im Vakuum) angibt (vergl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 294). Da letztere Tabelle bis jetzt wenig Anwendung gefunden hat so habe ich sie nicht wieder aufgenommen.

Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0120	3,10	3,14	1,0165	4,26	4,33	1,0210	5,45	5,56	1,0255	6,58	6,75
1,0121	3,12	3,16	1,0166	4,28	4,35	1,0211	5,48	5,60	1,0256	6,61	6,78
1,0122	3,15	3,19	1,0167	4,31	4,38	1,0212	5,50	5,62	1,0257	6,63	6,80
1,0123	3,17	3,21	1,0168	4.34	4,41	1,0213	5,53	5,65	1,0258	6,66	6,83
1,0124	3,20	3,24	1,0169	4,36	4,43	1,0214	5,55	5,67	1,0259	6,69	6,86
1,0125	3,23	3,27	1,0170	4,39	4,46	1,0215	5,57	5,69	1,0260	6,71	6,88
1,0126	3,25	3,29	1,0171	4,42	4,50	1,0216	5,60	5,72	1,0261	6,74	6,92
1,0127	3,28	3,32	1,0172	4,44	4,52	1,0217	5,62	5,74	1,0262	6.77	6,95
1,0128	3,30	3,34	1,0173	4,47	4,55	1,0218	5,65	5,77	1,0263	6,80	6,98
1,0129	3,33	3,37	1,0174	4,50	4,58	1,0219	5,67	5,79	1,0264	6,82	7,00
1,0130	3,35	3,39	1,0175	4.53	4,61	1,0220	5,70	5,83	1,0265	6.85	7,03
1,0131	3,38	3,42	1,0176	4,55	4,63	1,0221	5,72	5,85	1,0266	6.88	7,06
1,0132	3,41	3,46	1,0177	4,58	4,66	1,0222	5,75	5,88	1,0267	6,91	7.09
1,0133	3,43	3,48	1,0178	4,61	4,69	1,0223	5,77	5.90	1,0268	6,93	7,12
1,0134	3,46	3,51	1,0179	4,63	4,71	1,0224	5,80	5,93	1,0269	6,96	7.15
1,0135	3,48	3.53	1,0180	4,66	4,74	1,0225	5,82	5,95	1,0270	6,99	7,18
1,0136	3,51	3,56	1,0181	4,69	4,77	1,0226	5,84	5,97	1.0271	7.01	7,20
1,0137	3,54	3,59	1,0182	4,71	4,80	1,0227	5,87	6,00	1,0272	7,04	7,23
1,0138	3,56	3,61	1,0183	4,74	4,83	1,0228	5,89	6,02	1,0273	7.07	7,26
1,0139	3,59	3,64	1,0184	4,77	4,86	1,0229	5,92	6,06	1,0274	7,10	7,29
1,0140	3,61	3,66	1,0185	4,79	4,88	1,0230	5,94	6,08	1,0275	7,12	7,32
1,0141	3,64	3,69	1,0186	4,82	4,91	1,0231	5,97	6,11	1,0276	7,15	7,35
1,0142	3,66	3,71	1,0187	4,85	4,94	1,0232	5,99	6,13	1,0277	7,18	7,38
1,0143	3,69	3,74	1,0188	4,88	4,97	1,0233	6,02	6,16	1,0278	7,21	7,41
1,0144	3,72	3,77	1,0189	4,90	4,99	1,0234	6,04	6,18	1,0279	7,23	7,43
1,0145	3,74	3,79	1,0190	4,93	5,02	1,0235	6,07	6,21	1,0280	7,26	7,46
1,0146	3,77	3.83	1,0191	4,96	5,05	1,0236	6,09	6,23	1,0281	7,28	7,48
1,0147	3.79	3,85	1,0192	4,98	5,08	1.0237	6,11	6,25	1,0282	7,30	7,51
1,0148	3,82	3,88	1,0193	5,01	5,11	1,0238	6,14	6,29	1,0283	7,33	7,54
1,0149	3,85	3,91	1,0194	5,03	5,14	1,0239	6,16	6,31	1,0284	7,35	7,56
1,0150	3,87	3,93	1,0195	5,06	5,16	1,0240	6.19	6,34	1.0285	7,37	7,58
1,0151	3,90	3,96	1,0196	5,09	5,19	1,0241	6,21	6,36	1,0286	7,39	7,60
1.0152	3,92	3,98	1,0197	5,12	5,22	1,0242	6,24	6,39	1,0287	7,42	7,63
1,0153	3,95	4,01	1,0198	5,15	5,25	1,0243	6,26	6,41	1,0288	7,44	7,65
1,0154	3,97	4,03	1,0199	5,17	5,27	1,0244	6,29	6,44	1,0289	7,46	7,68
1.0155	4,00	4.06	1.0200	5,20	5,30	1,0245	6,31	6,46	1,0290	7,48	7,70
1,0156	4.03	4,09	1.0201	5,23	5,34	1,0246	6,34	6,50	1,0291	7,51	7,73
1,0157	4,05	4,11	1,0202	5,25	5,36	1,0247	6,36	6,52	1,0292	7,53	7,75
1.0158	4.08	4,14	1.0203	5,28	5,39	1,0248	6,39	6,55	1,0293	7,55	7,77
1,0159	4,10	4,17	1,0204	5,30	5,41	1,0249	6,41	6,57	1,0294	7,57	7,79
1,0160	4.13	4,20	1,0205	5.33	5.44	1,0250	6,44	6,60	1.0295	7,60	7,82
1,0161	4,16	4.23	1.0206	5,35	5.46	1,0251	6,47	6,63	1.0296	7.62	7,85
1,0162	4,18	4,25	1,0207	5,38	5,49	1,0252	6.50	6,66	1,0297	7,64	7,87
1,0163	4.21	4,28	1,0208	5.40	5.51	1,0253	6,52	6,68	1,0298	7,66	7,89
1,0164	4,23	4,30	1,0209	5,43	5,54	1,0254	6,55	6,72	1,0299	7,69	7,92

Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0300	7,71	7.94	1,0345	8,80	9.10	1,0390	9,92	10,31	1,0435	11,03	11,51
1,0301	7,73	7,96	1,0346	8,83	9.14	1,0391	9,95	10,34	1,0436	11,05	11,53
1,0302	7,75	7,98	1,0347	8,86	9,17	1,0392	9,97	10,36	1.0437	11,08	11,56
1,0303	7,77	8.01	1,0348	8,88	9,19	1,0393	9,99	10,38	1,0438	11,10	11,59
1,0304	7,80	8,04	1,0349	8,91	9,22	1,0394	10,02	10,41	1,0439	11,13	11,62
1,0305	7,82	8,06	1,0350	8.94	9,25	1,0395	10,04	10,44	1,0440	11,15	11,64
1,0306	7,84	8,08	1,0351	8,97	9,28	1,0396	10,06	10,46	1,0441	11,18	11,67
1,0307	7,86	8,10	1,0352	8,99	9,31	1,0397	10,09	10,49	1,0442	11,20	11,70
1,0308	7,89	8,13	1,0353	9,02	9,34	1,0398	10,11	10,51	1,0443	11,23	11,73
1,0309	7,91	8,15	1.0354	9,05	9,37	1,0399	10,13	10,53	1,0444	11,25	11,75
1,0310	7,93	8,18	1,0355	9,07	9,39	1,0400	10,16	10,57	1,0445	11,28	11,78
1,0311	7,95	8,20	1,0356	9,10	9,42	1,0401	10,18	10,59	1,0446	11,30	11,80
1,0312	7,98	8,23	1,0357	9,13	9,46	1,0402	10,20	10,61	1,0447	11,33	11,84
1,0313	8,00	8,25	1,0358	9,15	9,48	1,0403	10,23	10,64	1,0448	11,35	11,86
1,0314	8,02	8,27	1,0359	9,18	9,51	1,0404	10.25	10,66	1,0449	11,38	11.89
1,0315	8,04	8,29	1,0360	9,21	9,54	1,0405	10,27	10,69	1,0450	11,40	11,91
1,0316	8,07	8 33	1.0361	9,24	9,57	1,0406	10,30	10,72	1,0451	11,43	11,95
1,0317	8,09	8,35	1,0362	9,26	9,60	1,0407	10,32	10.74	1,0452	11,45	11,97
1.0318	8,11	8,37	1,0363	9,29	9,63	1,0408	10,35	10,77	1,0453	11,48	12,00
1.0319	8,13	8,39	1,0364	9,31	9,65	1,0409	10,37	10,79	1,0454	11,50	12,02
1.0320	8,16	8,42	1,0365	9,34	9,68	1,0410	10,40	10,83	1,0455	11,53	12,05
1,0321	8,18	8,44	1.0366	9,36	9,70	1,0411	10,42	10,85	1,0456	11,55	12,08
1.0322	8,20	8,46	1,0367	9,38	9,72	1,0412	10,45	10,88	1,0457	11,57	12,10
1,0323	8,22	8,49	1,0368	9,41	9,76	1,0413	10,47	10,90	1,0458	11,60	12,13
1.0324	8,25	8,52	1,0369	9,43	9,78	1,0414	10,50	10.93	1,0459	11,62	12,15
1,0325	8,27	8,54	1,0370	9,45	9,80	1,0415	10,52	10,96	1,0460	11,65	12,19
1.0326	8,29	8.56	1,0371	9,48	9,83	1.0416	10,55	10,99	1,0461	11,67	12,21
1.0327	8,32	8,59	1,0372	9,50	9,85	1,0417	10,57	11,01	1,0462	11,70	12,24
1.0328	8.34	8,61	1,0373	9,52	9,88	1.0418	10,60	11,04	1,0463	11,72	12,26
1,0329	8,37	8,65	1,0374	9.55	9,91	1,0419	10,62	11,06	1,0464	11,75	12,30
1,0330	8,40	8,68	1.0375	9,57	9,93	1,0420	10,65	11,10	1,0465	11,77	12,32
1,0331	8,43	8,71	1,0376	9,59	9,95	1,0421	10.67	11,12	1,0466	11,79	12,34
1.0332	8.45	8,73	1,0377	9,62	9,98	1,0422	10,70	11.15	1,0467	11,82	12,37
1,0333	8,48	8,76	1,0378	9,64	10,00	1,0423	10,72	11,17	1.0468	11.84	12,39
1,0334	8,51	8,79	1,0379	9,66	10,03	1,0424	10,75	11,21	1,0469	11,87	12,43
1.0335	8,53	8,82	1,0380	9,69	10,06	1.0425	10,77	11,23	1,0470	11,89	12,45
1,0336	8,56	8,85	1,0381	9,71	10.08	1,0426	10,80	11,26	1,0471	11,92	12,48
1,0337	8,59	8,88	1,0382	9,73	10,10	1,0427	10,82	11,28	1,0472	11,94	12,50
1,0338	8,61	8,90	1,0383	9,76	10,13	1,0428	10,85	11,31	1,0473	11,97	12,54
1,0339	8,64	8,93	1,0384	9,78	10,16	1,0429	10,88	11,35	1,0474	11,99	12,56
1,0340	8,67	8,96	1,0385	9,81	10,19	1.0430	10,90	11,37	1,0475	12.01	12,58
1,0341	8,70	9,00	1,0386	9,83	10,21	1,0431	10.93	11,40	1,0476	12,04	12,61
1,0342	8,72	9,02	1,0387	9,85	10,23	1,0432	10,95	11,42	1,0477	12.06	12,64
1,0343	8,75	9,05	1,0388	9,88	10,26	1,0433	10,98	11,46	1.0478	12,09	12,67
1,0344	8,78	9,08	1,0389	9,90	10,29	1,0434	11,00	11,48	1,0479	12,11	12,69

Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0480	12,14	12,72	1,0525	13,24	13,94	1,0570	14,36	15,18	1,0615	15,47	16,42
1,0481	12,16	12,74	1,0526	13,26	13,96	1,0571	14,38	15,20	1,0616	15.49	16,44
1,0482	12,19	12.78	1,0527	13,29	13,99	1,0572	14,41	15,23	1,0617	15,52	16,48
1,0483	12.21	12,80	1,0528	13,31	14.01	1,0573	14,44	15,27	1.0618	15,54	16,50
1,0484	12,23	12,82	1,0529	13,34	14,05	1,0574	14,46	15,29	1.0619	15,56	16.52
1,0485	12,26	12,85	1,0530	13,36	14.07	1,0575	14,49	15,32	1,0620	15,58	16.55
1,0486	12,28	12,88	1.0531	13,38	14,09	1,0576	14,52	15,36	1,0621	15,60	16.57
1.0487	12,31	12,91	1,0532	13,41	14,12	1,0577	14,54	15,38	1,0622	15,63	16.60
1,0488	12,33	12,93	1,0533	13,43	14,15	1,0578	14,57	15,41	1.0623	15,65	16.62
1,0489	12,36	12,96	1,0534	13,46	14,18	1,0579	14.59	15,43	1,0624	15,67	16,64
1,0490	12,38	12,99	1.0535	13,48	14,20	1,0580	14,62	15,47	1,0625	15.69	16,66
1,0491	12,41	13,02	1,0536	13,51	14,23	1,0581	14,65	15,50	1.0626	15,72	16,70
1,0492	12,43	13,04	1,0537	13,53	14,26	1,0582	14,67	15,52	1,0627	15.74	16,73
1.0493	12,45	13,06	1,0538	13,56	14,29	1,0583	14,70	15,56	1,0628	15,76	16,75
1,0494	12,48	13,10	1,0539	13,58	14,31	1,0584	14,73	15,59	1,0629	15.78	16.77
1,0495	12,50	13.12	1,0540	13,61	14,34	1,0585	14,75	15,61	1,0630	15.80	16,80
1,0496	12,53	13,15	1,0541	13,63	14,37	1,0586	14,78	15,65	1,0631	15.83	16,83
1,0497	12.55	13,17	1,0542	13,66	14,40	1,0587	14,81	15,68	1,0632	15,85	16,85
1,0498	12,58	13,21	1,0543	13,68	14,42	1,0588	14,83	15,70	1,0633	15,87	16,87
1,0499	12,60	13,23	1,0544	13,71	14,46	1,0589	14,86	15,74	1.0634	15,89	16.90
1,0500	12,63	13,26	1,0545	13,73	14,48	1,0590	14,89	15.77	1,0635	15,92	16,93
1,0501	12,65	13,28	1.0546	13.76	14,51	1,0591	14,91	15.79	1,0636	15,94	16.95
1,0502	12,67	13,31	1.0547	13.78	14,53	1,0592	14,94	15,82	1,0637	15.96	16.98
1,0503	12.70	13,34	1,0548	13,81	14,57	1.0593	14,96	15,85	1,0638	15.98	17.00
1.0504	12,72	13,36	1,0549	13,83	14,59	1,0594	14,99	15,88	1,0639	16,01	17.03
1,0505	12,75	13,39	1,0550	13,86	14,62	1,0595	15,02	15,91	1,0640	16,03	17.06
1,0506	12,77	13,42	1,0551	13,88	14,64	1,0596	15,04	15,94	1,0641	16,05	17.08
1,0507	12,80	13.45	1.0552	13.91	14,68	1,0597	15,07	15.97	1,0642	16,07	17.10
1.0508	12,82	13,47	1,0553	13,93	14,70	1,0598	15,09	15,99	1.0643	16,09	17.12
1.0509	12,85	13,50	1.0554	13,96	14,73	1,0599	15,11	16.02	1,0644	16,12	17.16
1,0510	12,87	13,53	1,0555	13,98	14,76	1,0600	15,14	16.05	1,0645	16,14	17.18
1.0511	12,90	13,56	1,0556	14.01	14.79	1,0601	15,16	16,07	1,0646	16,16	17.20
1,0512	12,92	13,58	1.0557	14,03	14,81	1.0602	15,18	16,09	1,0647	16,18	17.23
1.0513	12.94	13,60	1,0558	14,06	14,84	1,0603	15,20	16,12	1.0648	16.21	17.26
1,0514	12,97	13.64	1,0559	14,08	14,87	1,0604	15,23	16,15	1,0649	16,23	17.28
1.0515	12,99	13,66	1,0560	14,11	14.90	1.0605	15,25	16.17	1,0650	16,25	17.31
1,0516	13,02	13,69	1.0561	14,13	14,92	1.0606	15,27	16,20	1,0651	16.27	17.33
1.0517	13,04	13.71	1,0562	14,16	14,96	1,0607	15,29	16,22	1,0652	16.30	17.36
1,0518	13,07	13,75	1,0563	14,18	14,98	1,0608	15,31	16,24	1,0653	16,32	17.39
1,0519	13,09	13,77	1,0564	14,21	15,01	1,0609	15,34	16,27	1,0654	16,35	17.42
1,0520	13,12	13.80	1,0565	14,23	15,03	1,0610	15,36	16,30	1,0655	16,37	17,44
1,0521	13.14	13,82	1,0566	14,26	15,07	1,0611	15,38	16,32	1.0656	16.40	17.48
1.0522	13,16	13,85	1.0567	14,28	15,09	1,0612	15,40	16,34	1,0657	16.42	17.50
1.0523	13,19	13,88	1,0568	14.31	15,12	1,0613	15,43	16,38	1,0658	16,45	17.53
1.0524	13,21	13,90	1,0569	14,33	15,15	1,0614	15,45	16,40	1,0659	16.47	17.56

Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze	Wenn 1 ccm titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in 100 g dieser Würze	so ist der Extraktgehalt in 100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0660	16,50	17,59	1,0705	17,59	18,83	1,0750	18,59	19,98	1,0795	19,56	21,11
1,0661	16,52	17,61	1,0706	17,61	18,85	1,0751	18,62	20,02	1,0796	19,58	21,14
1,0662	16,54	17,63	1,0707	17,63	18,88	1,0752	18,64	20,04	1,0797	19,60	21,16
1,0663	16,57	17,67	1,0708	17,66	18,91	1,0753	18,66	20,07	1,0798	19,63	21,20
1,0664	16,59	17,69	1,0709	17,68	18,93	1,0754	18,68	20,09	1,0799	19,65	21,22
1,0665	16,62	17,73	1,0710	17,70	18,96	1,0755	18,70	20,11	1,0800	19,67	21,24
1,0666	16,64	17,75	1,0711	17,72	18,98	1,0756	18,72	20,14	1,0801	19,70	21,28
1,0667	16,67	17,78	1,0712	17,75	19,01	1,0757	18,74	20,16	1,0802	19,72	21,30
1,0668	16,69	17,80	1,0713	17,77	19,04	1,0758	18,76	20,18	1,0803	19,74	21,33
1,0669	16,72	17,84	1,0714	17,79	19,06	1,0759	18,78	20,21	1,0804	19,77	21,36
1,0670	16,74	17,86	1,0715	17,81	19,08	1,0760	18,81	20,24	1,0805	19,79	21,38
1,0671	16,76	17,88	1,0716	17,84	19,12	1,0761	18,83	20,26	1,0806	19,81	21,41
1,0672	16,79	17,92	1,0717	17,86	19,14	1,0762	18,85	20,29	1,0807	19,84	21,43
1,0673	16,81	17,94	1,0718	17,88	19,16	1,0763	18,87	20,31	1,0808	19,86	21,46
1,0674	16,84	17,98	1,0719	17,90	19,19	1,0764	18,89	20,33	1,0809	19,88	21,50
1,0675	16,86	18.00	1,0720	17,93	19,22	1,0765	18,91	20,36	1,0810	19,91	21,52
1,0676	16,89	18,03	1,0721	17,95	19,24	1,0766	18,93	20,38	1,0811	19,93	21,55
1,0677	16,91	18,05	1,0722	17,97	19,27	1,0767	18,95	20,40	1,0812	19,96	21,58
1,0678	16,94	18,09	1,0723	17,99	19,29	1,0768	18,97	20,43	1,0813	19,98	21,60
1.0679	16,96	18,11	1,0724	18,02	19,32	1,0769	19,00	20,46	1,0814	20,00	21,63
1,0680	16,99	18,15	1,0725	18,04	19,35	1,0770	19,02	20,48	1,0815	20,03	21,66
1,0681	17,01	18,17	1,0726	18,06	19,37	1,0771	19,04	20,51	1,0816	20,05	21,69
1,0682	17,03	18,19	1,0727	18,08	19,39	1,0772	19,06	20,53	1,0817	20,07	21,71
1,0683	17,06	18,23	1,0728	18,11	19,43	1,0773	19,08	20,55	1,0818	20,10	21,74
1,0684	17,08	18,25	1,0729	18,13	19,45	1,0774	19,10	20,58	1,0819	20,12	21.77
1.0685	17,11	18,28	1,0730	18,15	19.47	1,0775	19,12	20,60	1,0820	20,14	21,79
1,0686	17,13	18,31	1,0731	18,17	19,50	1,0776	19,14	20,63	1,0821	20,17	21,83
1,0687	17,16	18,34	1,0732	18,20	19,53	1,0777	19,17	20,66	1,0822	20,19	21,85
1,0688	17,18	18,36	1,0733	18,22	19,55	1,0778	19,19	20,68	1,0823	20,21	21,87
1,0689	17,21	18,40	1,0734	18,24	19,58	1,0779	19,21	20,71	1,0824	20,24	21,91
1,0690	17,23	18,42	1,0735	18,26	19,60	1,0780	19,23	20,73	1,0825	20,26	21,93
1,0691	17,25	18,44	1,0736	18,29	19,64	1,0781	19,25	20,75	1,0826	20,28	21,96
1,0692	17,28	18,48	1,0737	18,31	19,66	1,0782	19,27	20,78	1,0827	20,31	21,99
1,0693	17,30	18,50	1,0738	18,33	19,68	1,0783	19,29	20,80	1,0828	20,33	22,01
1,0694	17,33	18,53	1,0739	18.35	19,71	1,0784	19,31	20,82			
1,0695	17,35	18,56	1,0740	18,38	19,74	1,0785	19,33	20,85			
1,0696	17,38	18,59	1,0741	18,40	19,76	1,0786	19,36	20,88			
1,0697	17,40	18,61	1,0742	18,42	19,79	1,0787	19,38	20,90			
1,0698	17,43	18,65	1,0743	18,44	19,81	1,0788	19,40	20,93			
1,0699	17,45	18,67	1,0744	18,47	19,84	1,0789	19,42	20,95			
1,0700	17,48	18,70	1,0745	18.49	19,87	1,0790	19,44	20,98			
1,0701	17,50	18,73	1,0746	18,51	19,89	1,0791	19,48	21,00			
1,0702	17,52	18,75	1,0747	18,53	19,91	1,0792	19,49	21.03			
1,0703	17,54	18,77	1,0748	18,55	19,94	1,0793	19,51	21,06			
1,0704	17,57	18,81	1,0749	18,57	19,96	1,0794	19,53	21,08			

Tabelle XVI.

Bestimmung des prozent. Trocken- und Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln aus dem spez. Gewicht nach **M. Maercker, P. Behrend** und **A. Morgen.**

Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz %	Stärkemehl %	Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz %	Stärkemehl %
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
081	19,9	14,1	121	28,5	22,7
082	20,1	14,3	122	28,7	22,9
083	20,3	14,5	123	28,9	23,1
084	20,5	14,7	124	29,1	23,3
085	20,7	14,9	125	29,3	23,5
086	20,9	15,1	126	29,5	23,7
087	21,2	15,4	127	29,8	24,0
088	21,4	15,6	128	30,0	24,2
089	21,6	15,8	129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
091	22,0	16,2	131	30,6	24,8
092	22,2	16,4	132	30,8	25,0
093	22,4	16,6	133	31,0	25,2
094	22,7	16,9	134	31.3	25,5
095	22,9	17,1	135	31,5	25,7
096	23,1	17,3	136	31,7	25,9
097	23,3	17,5	137	31,9	26,1
098	23,5	17,7	138	32,1	26,3
099	23,7	17,9	139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
101	24,2	18,4	141	32,8	27,0
102	24,4	18,6	142	33,0	27,2
103	24,6	18,8	143	33,2	27,4
104	24,8	19,0	144	33,4	27,6
105	25,0	19,2	145	33,6	27.8
106	25,2	19,4	146	33,8	28,0
107	25.5	19,7	147	34,1	28,3
108	25,7	19,9	148	34,3	28,5
109	25,9	20,1	149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
111	26,3	20,5	151	34,9	29.1
112	26,5	20,7	152	35.1	29,3
113	26,7	20,9	153	35,4	29.6
114	26,9	21,1	154	35,6	29.8
115	27,2	21,4	155	35,8	30,0
116	27,4	21,6	156	36,0	30,2
117	27,6	21,8	157	36,2	30,4
118	27,8	22,0	158	36,4	30,6
119	28,0	22,2	159	36,6	30,8

Tabelle XVII.

Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Vol.-Proz. aus dem spez. Gewicht nach O. Hehner (bei 15,5°).

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
1,0000	**0,00**	**0,00**						
0,9999	0,05	0,07	**0,9959**	**2.33**	**2,93**	**0,9919**	**4,69**	**5,86**
8	0,11	0,13	8	2.39	3,00	8	4,75	5,94
7	0,16	0,20	7	2,44	3,07	7	4.81	6,02
6	0,21	0,26	6	2,50	3,14	6	4,87	6,10
5	0,26	0,33	5	2.56	3,21	5	4,94	6,17
4	0,32	0,40	4	2,61	3,28	4	5.00	6,24
3	0,37	0,46	3	2,67	3,35	3	5,06	6 32
2	0,42	0,53	2	2,72	3,42	2	5,12	6,40
1	0,47	0,60	1	2,78	3.49	1	5.19	6,48
0	0,53	0,66	0	2,83	3,55	0	5,25	6,55
0,9989	**0,58**	**0,73**	**0,9949**	**2,89**	**3,62**	**0,9909**	**5.31**	**6,63**
8	0,63	0,79	8	2,94	3,69	8	5,37	6,71
7	0,68	0 86	7	3,00	3,76	7	5,44	6,78
6	0,74	0,93	6	3,06	3,83	6	5.50	6,86
5	0,79	0,99	5	3,12	3,90	5	5,56	6,94
4	0,84	1,06	4	3,18	3,98	4	5,62	7,01
3	0,89	1,13	3	3,24	4,05	3	5,69	7,09
2	0,95	1,19	2	3.29	4,12	2	5,75	7,17
1	1,00	1,26	1	3,35	4,20	1	5,81	7,25
0	1,06	1.34	0	3,41	4,27	0	5,87	7,32
0,9979	**1.12**	**1,42**	**0,9939**	**3,47**	**4,34**	**0,9899**	**5,94**	**7,40**
8	1,19	1,49	8	3,53	4,42	8	6,00	7,48
7	1.25	1,57	7	3,59	4,49	7	6,07	7,57
6	1,31	1,65	6	3,65	4,56	6	6,14	7,66
5	1,37	1,73	5	3,71	4.63	5	6.21	7,74
4	1,44	1,81	4	3,76	4,71	4	6,28	7,83
3	1,50	1,88	3	3.82	4,78	3	6,36	7,92
2	1,56	1,96	2	3,88	4,85	2	6,43	8,01
1	1,62	2.04	1	3,94	4.93	1	6.50	8,10
0	1,69	2,12	0	4,00	5,00	0	6,57	8,18
0,9969	**1,75**	**2,20**	**0,9929**	**4,06**	**5,08**	**0,9889**	**6,64**	**8,27**
8	1,81	2,27	8	4,12	5,16	8	6,71	8,36
7	1,87	2,35	7	4,19	5.24	7	6,78	8,45
6	1,94	2,43	6	4,25	5,32	6	6,86	8,54
5	2,00	2,51	5	4,31	5,39	5	6,93	8,63
4	2,06	2,58	4	4,37	5,47	4	7,00	8,72
3	2,11	2.62	3	4.44	5,55	3	7,07	8,80
2	2,17	2,72	2	4,50	5,63	2	7,13	8,88
1	2.22	2,79	1	4,56	5,71	1	7,20	8,96
0	2,28	2,86	0	4,62	5,78	0	7,27	9,04

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
0,9879	**7,33**	**9,13**	**0,9829**	**10,92**	**13,52**	**0,9779**	**14,90**	**18,36**
8	7,40	9,21	8	11,00	13,62	8	15,00	18,48
7	7,47	9,29	7	11,08	13,71	7	15,08	18,58
6	7,53	9,37	6	11,15	13,81	6	15,17	18,68
5	7,60	9,45	5	11,23	13,90	5	15,25	18,78
4	7,67	9,54	4	11,31	13,99	4	15,33	18,88
3	7,73	9,62	3	11,38	14,09	3	15,42	18,98
2	7,80	9,70	2	11,46	14,18	2	15,50	19,08
1	7,87	9,78	1	11,54	14,27	1	15,58	19,18
0	7,93	9,86	0	11,62	14,37	0	15,67	19,28
0,9869	**8,00**	**9,95**	**0,9819**	**11,69**	**14,46**	**0,9769**	**15,75**	**19,39**
8	8,07	10,03	8	11,77	14,56	8	15,83	19,49
7	8,14	10,12	7	11,85	14,65	7	15,92	19,59
6	8,21	10,21	6	11,92	14,74	6	16,00	19,68
5	8,29	10,30	5	12,00	14,84	5	16,08	19,78
4	8,36	10,38	4	12,08	14,93	4	16,15	19,87
3	8,43	10,47	3	12,15	15,02	3	16,23	19,96
2	8,50	10,56	2	12,23	15,12	2	16,31	20,06
1	8,57	10,65	1	12,31	15,21	1	16,38	20,15
0	8,64	10,73	0	12,38	15,30	0	16,46	20,24
0,9859	**8,71**	**10,82**	**0,9809**	**12,46**	**15,40**	**0,9759**	**16,54**	**20,33**
8	8,79	10,91	8	12,54	15,49	8	16,62	20,43
7	8,86	11,00	7	12,62	15,58	7	16,69	20,52
6	8,93	11,08	6	12,69	15,68	6	16,77	20,61
5	9,00	11,17	5	12,77	15,77	5	16,85	20,71
4	9,07	11,26	4	12,85	15,86	4	16,92	20,80
3	9,14	11,35	3	12,92	15,96	3	17,00	20,89
2	9,21	11,44	2	13,00	16,05	2	17,08	20,99
1	9,29	11,52	1	13,08	16,15	1	17,17	21,09
0	9,36	11,61	0	13,15	16,24	0	17,25	21,19
0,9849	**9,43**	**11,70**	**0,9799**	**13,23**	**16,33**	**0,9749**	**17,33**	**21,27**
8	9,50	11,79	8	13,31	16,43	8	17,42	21,39
7	9,57	11,87	7	13,38	16,52	7	17,50	21,49
6	9,64	11,96	6	13,46	16,61	6	17,58	21,59
5	9,71	12,05	5	13,54	16,70	5	17,67	21,69
4	9,79	12,13	4	13,62	16,80	4	17,75	21,79
3	9,86	12,22	3	13,69	16,89	3	17,83	21,89
2	9,93	12,31	2	13,77	16,98	2	17,92	21,99
1	10,00	12,40	1	13,85	17,08	1	18,00	22,09
0	10,08	12,49	0	13,92	17,17	0	18,08	22,18
0,9839	**10,15**	**12,58**	**0,9789**	**14,00**	**17,26**	**0,9739**	**18,15**	**22,27**
8	10,23	12,68	8	14,09	17,37	8	18,23	22,36
7	10,31	12,77	7	14,18	17,48	7	18,31	22,46
6	10,38	12,87	6	14,27	17,59	6	18,38	22,55
5	10,46	12,96	5	14,36	17,70	5	18,46	22,64
4	10,54	13,05	4	14,45	17,81	4	18,54	22,73
3	10,62	13,15	3	14,55	17,92	3	18,62	22,82
2	10,69	13,24	2	14,64	18,03	2	18,69	22,92
1	10,77	13,34	1	14,73	18,14	1	18,77	23,01
0	10,85	13,43	0	14,82	18,25	0	18,85	23,10

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
0,9729	**18,92**	**23,19**	**0,9679**	**22,92**	**27,95**	**0,9629**	**26,60**	**32,27**
8	19,00	23,28	8	23,00	28,04	8	26,67	32,34
7	19,08	23,38	7	23,08	28,13	7	26,73	32,42
6	19,17	23,48	6	23,15	28,22	6	26,80	32,50
5	19,25	23,58	5	23,23	28,31	5	26,87	32,58
4	19,33	23,68	4	23,31	28,41	4	26,93	32,65
3	19,42	23,78	3	23,38	28,50	3	27,00	32,73
2	19,50	23,88	2	23,46	28,59	2	27,07	32,81
1	19,58	23,98	1	23,54	28,68	1	27,14	32,90
0	19,67	24,08	0	23,62	28,77	0	27,21	32,98
0,9719	**19,75**	**24,18**	**0,9669**	**23,69**	**28,86**	**0,9619**	**27,29**	**33,06**
8	19,83	24,28	8	23,77	28,95	8	27,36	33,15
7	19,92	24,38	7	23,85	29,04	7	27,43	33,23
6	20,00	24,48	6	23,92	29,13	6	27,50	33,31
5	20,08	24,58	5	24,00	29,22	5	27,57	33,39
4	20,17	24,68	4	24,08	29,31	4	27,64	33,48
3	20,25	24.78	3	24.15	29,40	3	27,71	33,56
2	20,33	24,88	2	24,23	29,49	2	27,79	33,64
1	20,42	24,98	1	24,31	29,58	1	27,86	33,73
0	20,50	25,07	0	24,38	29,67	0	27,93	33,81
0,9709	**20,58**	**25,17**	**0,9659**	**24,46**	**29,76**	**0,9609**	**28,00**	**33,89**
8	20,67	25,27	8	24,54	29,86	8	28,06	33,97
7	20,75	25,37	7	24,62	29,95	7	28,12	34,04
6	20,83	25,47	6	24,69	30,04	6	28,19	34,11
5	20,92	25,57	5	24,77	30,13	5	28,25	34.18
4	21,00	25,67	4	24.85	30,22	4	28,31	34,25
3	21.08	25,76	3	84.92	30,31	3	28,34	34,33
2	21,15	25,86	2	25,00	30,40	2	28,44	34,40
1	21,23	25,95	1	25,07	30,48	1	28,50	34,47
0	21,31	26,04	0	25,14	30,57	0	28,56	34,54
0,9699	**21,38**	**26,13**	**0,9649**	**25,21**	**30,65**	**0,9599**	**28,62**	**34,61**
8	21,46	26,22	8	25,29	30,73	8	28,69	34,69
7	21.54	26,31	7	25.36	30,82	7	28,75	34,76
6	21,62	26,40	6	25,43	30,90	6	28,81	34,83
5	21,69	26,49	5	25,50	30,98	5	28,87	34,90
4	21,77	26,58	4	25,57	31.07	4	28,94	34,97
3	21,85	26.67	3	25,64	31,15	3	29.00	35,05
2	21,92	26,77	2	25.71	31,23	2	29,07	35,12
1	22,00	26.86	1	25.79	31,32	1	29,13	35,20
0	22,08	26,95	0	25,86	31,40	0	29,20	35,28
0,9689	**22,15**	**27,04**	**0,9639**	**25,93**	**31,48**	**0,9589**	**29,27**	**35,35**
8	22,23	27,13	8	26,00	31,57	8	29,33	35,43
7	22,31	27,22	7	26,07	31,65	7	29,40	35,51
6	22,38	27,31	6	26,13	31,72	6	29,47	35,58
5	22,46	27,40	5	26,20	31,80	5	29,53	35.66
4	22,54	27,49	4	26,27	31,88	4	29.60	35,74
3	22,62	27,59	3	26,33	31,86	3	29,67	35,81
2	22,69	27,68	2	26,40	32,03	2	29,73	35.89
1	22,77	27,77	1	26,47	32,11	1	29.80	35,97
0	22,85	27,86	0	26,53	32.19	0	29,87	36,04

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
0,9579	**29,93**	**36,12**	**0,9529**	**32,94**	**39,54**	**0,9479**	**35,55**	**42,45**
8	30,00	36,20	8	33,00	39,61	8	35,60	42,51
7	30,06	36,26	7	33,06	39,68	7	35,65	42,56
6	30,11	36,32	6	33,12	39,74	6	35,70	42,62
5	30,17	36,39	5	33,18	39,81	5	35,75	42,67
4	30,22	36,45	4	33,24	39,87	4	35,80	42,73
3	30,28	36,51	3	33,29	39,94	3	35,85	42,78
2	30,33	36,57	2	33,35	40,01	2	35,90	42,84
1	30,39	36,64	1	33,41	40,07	1	35,95	42,89
0	30,44	36,70	0	33,47	40,14	0	36,00	42,95
0,9569	**30,50**	**36,76**	**0,9519**	**33,53**	**40,20**	**0,9469**	**36,06**	**43,01**
8	30,56	36,83	8	33,59	40,27	8	36,11	43,07
7	30,61	36,89	7	33,65	40,34	7	36,17	43,13
6	30,67	36,95	6	33,71	40,40	6	36,22	43,19
5	30,72	37,02	5	33,76	40,47	5	36,28	43,26
4	30,78	37,08	4	33,82	40,53	4	36,33	43,32
3	30,83	37,14	3	33,88	40,60	3	36,39	43,38
2	30,89	37,20	2	33,94	40,67	2	36,44	43,44
1	30,94	37,27	1	34,00	40,74	1	36,50	43,50
0	31,00	37,34	0	34,05	40,79	0	36,56	43,56
0,9559	**31,06**	**37,41**	**0,9509**	**34,10**	**40,84**	**0,9459**	**36,61**	**43,63**
8	31,12	37,48	8	34,14	40,90	8	36,67	43,69
7	31,19	37,55	7	34,19	40,95	7	36,72	43,75
6	31,25	37,62	6	34,24	41,00	6	36,78	43,81
5	31,31	37,69	5	34,29	41,05	5	36,83	43,87
4	31,37	37,76	4	34,33	41,11	4	36,89	43,93
3	31,44	37,83	3	34,38	41,16	3	36,94	44,00
2	31,50	37,90	2	34,43	41,21	2	37,00	44,06
1	31,56	37,97	1	34,48	41,26	1	37,06	44,12
0	31,62	38,04	0	34,52	41,32	0	37,11	44,18
0,9549	**31,69**	**38,11**	**0,9499**	**34,57**	**41,37**	**0,9449**	**37,17**	**44,24**
8	31,75	38,18	8	34,62	41,42	8	37,22	44,30
7	31,81	38,25	7	34,67	41,48	7	37,28	44,36
6	31,87	38,33	6	34,71	41,53	6	37,33	44,43
5	31,94	38,40	5	34,76	41,58	5	37,39	44,49
4	32,00	38,47	4	34,81	41,63	4	37,44	44,55
3	32,06	38,53	3	34,86	41,69	3	37,50	44,61
2	32,12	38,60	2	34,90	41,74	2	37,56	44,67
1	32,19	38,68	1	34,95	41,79	1	37,61	44,73
0	32,25	38,75	0	35,00	41,84	0	37,67	44,79
0,9539	**32,31**	**38,82**	**0,9489**	**35,05**	**41,90**	**0,9439**	**37,72**	**44,86**
8	32,37	38,89	8	35,10	41,95	8	37,78	44,92
7	32,44	38,96	7	35,15	42,01	7	37,83	44,98
6	32,50	39,04	6	35,20	42,06	6	37,89	45,04
5	32,56	39,11	5	35,25	42,12	5	37,94	45,10
4	32,62	39,18	4	35,30	42,17	4	38,00	45,16
3	32,69	39,25	3	35,35	42,23	3	38,06	45,22
2	32,75	39,32	2	35,40	42,29	2	38,11	45,28
1	32,81	39,40	1	35,45	42,34	1	38,17	45,34
0	32,87	39,47	0	35,50	42,40	0	38,22	45,41

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
0,9429	**38,28**	**45,47**	**0,9379**	**40,85**	**48,26**	**0,9329**	**43,29**	**50,87**
8	38,33	45,53	8	40,90	48.32	8	43,33	50,92
7	38,39	45,59	7	40,95	48,37	7	43,39	50,97
6	38,44	45,65	6	41,00	48,43	6	43,43	51,02
5	38,50	45,71	5	41,05	48.48	5	43,48	51,07
4	38,56	45,77	4	41,10	48,54	4	43.52	51,12
3	38,61	45,83	3	41.15	48,59	3	43,57	51,17
2	38,67	45,89	2	41,20	48,64	2	43,62	51,22
1	38,72	45,95	1	41,25	48,70	1	43,67	51,27
0	38,78	46,02	0	41.30	48,75	0	43,71	51,32
0,9419	**38,83**	**46,08**	**0,9369**	**41,35**	**48,80**	**0,9319**	**43,76**	**51,38**
8	38.89	46,14	8	41,40	48,86	8	43,81	51,43
7	38,94	46,20	7	41,45	48,91	7	43,86	51,48
6	39,00	46,26	6	41,50	48,97	6	43,90	51,53
5	39.05	46,32	5	41,55	49,02	5	43,95	51,58
4	39,10	46,37	4	41,60	49,07	4	44,00	51,63
3	39,15	46,42	3	41,65	49,13	3	44.05	51,68
2	39,20	46,48	2	41,70	49,18	2	44,09	51,72
1	39,25	46,53	1	41,75	49,23	1	44,14	51,77
0	39,30	46,59	0	41,80	49,29	0	44,18	51,82
0,9409	**39,35**	**46,64**	**0,9359**	**41,85**	**49,34**	**0,9309**	**44,23**	**51,87**
8	39,40	46,70	8	41,90	49,40	8	44,27	51,91
7	39,45	46.75	7	41,95	49.45	7	44,32	51,96
6	39,50	46,80	6	42,00	49,50	6	44.36	52,01
5	39,55	46,86	5	42,05	49 55	5	44,41	52,06
4	39,60	46,91	4	42,10	49,61	4	44,46	52,10
3	39,65	46,97	3	42,14	49,66	3	44,50	52,15
2	39,70	47,02	2	42,19	49,71	2	44,55	52,20
1	39,75	47,08	1	42.24	49,76	1	44,59	52,25
0	39,80	47,13	0	42,29	49.81	0	44,64	52,29
0,9399	**39,85**	**47,18**	**0,9349**	**42,33**	**49,86**	**0,9299**	**44,68**	**52,34**
8	39,90	47,24	8	42,38	49,91	8	44,73	52,39
7	39,95	47,29	7	42,43	49,96	7	44,77	52,44
6	40.00	47,35	6	42,48	50,01	6	44,82	52,48
5	40,05	47,40	5	42.52	50,06	5	44.86	52,53
4	40.10	47,45	4	42,57	50,11	4	44,91	52,58
3	40,15	47,51	3	42,62	50,16	3	44,96	52,63
2	40.20	47,56	2	42,67	50.21	2	45.00	52,68
1	40,25	47,62	1	42.71	50,26	1	45,05	52,72
0	40,30	47,67	0	42,76	50,31	0	45,09	52,77
0,9389	**40,35**	**47,72**	**0,9339**	**42,81**	**50,37**	0,9280	45,55	53,24
8	40,40	47,78	8	42,86	50,42	70	46,00	53,72
7	40,45	47,83	7	42,90	50,47	60	46,46	54,19
6	40,50	47.89	6	42,95	50,52	50	46.91	54,66
5	40,55	47,94	5	43,00	50,57	40	47,36	55,13
4	40,60	47,99	4	43,05	50,62	30	47,82	55,60
3	40,65	48,05	3	43,10	50,67	20	48.27	56,07
2	40,70	48,10	2	43,14	50,72	10	48,73	56,54
1	40,75	48,16	1	43,19	50,77	00	49,16	56,98
0	40,80	48,21	0	43,24	50,82			

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
0,9190	49,64	57,45
80	50,09	57,92
70	50,52	58,36
60	50,96	58,80
50	51,38	59,22
40	51,79	59,63
30	52,23	60,07
20	52,58	60,52
10	53,13	60,97
00	53,57	61,40
0,9090	54,00	61,84
80	54,48	62,31
70	54,95	62,79
60	55,41	53,24
50	55,86	63,69
40	56,32	64,14
30	56,77	64,58
20	57,21	65,01
10	57,63	65,41
00	58,05	65,81
0,8990	58,50	66,25
80	58,95	66,69
70	59,39	67,11
60	59,83	67,53
50	60,26	67,93
40	60,67	68,33
30	61,08	68,72
20	61,50	69,11
10	61,92	69,50
00	62,36	69,92
0,8890	62,82	70,35
80	63,26	70,77
70	63,70	71,17
60	64,13	71,58
50	64,57	71,98
40	65,00	72,38
30	65,42	72,77
20	65,83	73,15
10	66,26	73,54
00	66,70	73,93
0,8790	67,13	74,33
80	67,54	74,70
70	67,96	75,08

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
60	68,38	75,45
50	68,79	75,83
40	69,21	76,20
30	69,63	76,57
20	70,04	76,94
10	70,44	77,29
00	70,84	77,64
0,8690	71,25	78,00
80	71,67	78,36
70	72,09	78,73
60	72,52	79,12
50	72,96	79,50
40	73,38	79,86
30	73,79	80,22
20	74,23	80,60
10	74,68	81,00
00	75,14	81,40
0,8590	75,59	81,80
80	76,04	82,19
70	76,46	82,54
60	76,88	82,90
50	77,29	83,25
40	77,71	83,60
30	78,12	83,94
20	78,52	84,27
10	78,92	84,60
00	79,32	84,93
0,8490	79,72	85,26
80	80,13	85,59
70	80,54	85,94
60	80,96	86,28
50	81,36	86,61
40	81,76	86,93
30	82,15	87,24
20	82,54	87,55
10	82,92	87,85
00	83,31	88,16
0,8390	83,69	88,46
80	84,08	88,76
70	84,48	89,08
60	84,88	89,39
50	85,27	89,70
40	85,65	89,99

Spez. Gewicht bei 15,5°	Gewichtsprozente absoluten Alkohols	Volumprozente absoluten Alkohols
30	86,04	90,29
20	86,42	90,58
10	86,81	90,88
00	87,19	91,17
0,8290	87,58	91,46
80	87,96	91,75
70	88,36	92,05
60	88,76	92,36
50	89,16	92,66
40	89,54	92,94
30	89,92	93,23
20	90,29	93,49
10	90,64	93,75
00	91,00	94,00
0,8190	91,36	94,26
80	91,71	94,51
70	92,07	94,76
60	92,44	95,03
50	92,81	95,29
40	93,18	95,55
30	93,55	95,82
20	93,92	96,08
10	94,28	96,32
00	94,62	96,55
0,8090	94,97	96,78
80	95,32	97,02
70	95,68	97,27
60	96,03	97,51
50	96,37	97,73
40	96,70	97,94
30	97,03	98,16
20	97,37	98,37
10	97,70	98,59
00	98,03	98,80
0,7990	98,34	98,98
80	98,66	99,16
70	98,97	99,35
60	99,29	99,55
50	99,61	99,75
40	99,94	99,96
0,7939	**99,97**	**99,98**
	Absolute	**Alkohol**
0,7938	**100,00**	**100,00**

Tabelle XVIII.

Bestimmung des Alkohol-Gehaltes aus dem spez. Gewicht nach K. Windisch. Alkoholtafel. Berlin 1893.

Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
1,0000	0,00	0,00
0,9999	0,05	0,07
8	0,11	0,13
7	0,16	0,20
6	0,21	0,27
5	0,26	0,33
4	0,32	0,40
3	0,37	0,47
2	0,42	0,53
1	0,47	0,60
0	0,53	0,67
0,9989	0,58	0,73
8	0,64	0,80
7	0,69	0,87
6	0,74	0,93
5	0,80	1,00
4	0,85	1,07
3	0,90	1,14
2	0,96	1,20
1	1,01	1,27
0	1,06	1,34
0,9979	1,12	1,41
8	1,17	1,48
7	1,22	1,54
6	1,28	1,61
5	1,33	1,68
4	1,39	1,75
3	1,44	1,82
2	1,50	1,88
1	1,55	1,95
0	1,60	2,02
0,9969	1,66	2,09
8	1,71	2,16
7	1,77	2,23
6	1,82	2,30
5	1,88	2,37
4	1,93	2,44
3	1,99	2,51
2	2,04	2,58
1	2,10	2,65
0	2,16	2,72
0,9959	2,21	2,79
8	2,27	2,86
7	2,32	2,93
6	2,38	3,00
5	2,43	3,07

Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9954	2,49	3,14
3	2,55	3,21
2	2,60	3,28
1	2,66	3,35
0	2,72	3,42
0,9949	2,77	3,49
8	2,82	3,56
7	2,88	3,64
6	2,94	3,71
5	3,00	3,78
4	3,06	3,85
3	3,12	3,93
2	3,17	4,00
1	3,23	4,07
0	3,29	4,14
0,9939	3,35	4,22
8	3,40	4,29
7	3,46	4,36
6	3,52	4,43
5	3,58	4,51
4	3,64	4,58
3	3,69	4,65
2	3,75	4,73
1	3,81	4,80
0	3,87	4,88
0,9929	3,93	4,95
8	3,99	5,03
7	4,05	5,10
6	4,11	5,18
5	4,17	5,25
4	4,23	5,33
3	4,29	5,40
2	4,35	5,48
1	4,41	5,55
0	4,47	5,63
0,9919	4,53	5,70
8	4,59	5,78
7	4,65	5,86
6	4,71	5,93
5	4,77	6,01
4	4,83	6,09
3	4,89	6,16
2	4,95	6,24
1	5,01	6,32
0	5,08	6,40

Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9909	5,14	6,47
8	5,20	6,55
7	5,26	6,63
6	5,32	6,71
5	5,38	6,79
4	5,45	6,86
3	5,51	6,94
2	5,57	7,02
1	5,64	7,10
0	5,70	7,18
0,9899	5,76	7,26
8	5,83	7,34
7	5,89	7,42
6	5,95	7,50
5	6,02	7,58
4	6,08	7,66
3	6,14	7,74
2	6,21	7,82
1	6,27	7,90
0	6,34	7,99
0,9889	6,40	8,07
8	6,47	8,15
7	6,53	8,23
6	6,59	8,31
5	6,66	8,40
4	6,73	8,48
3	6,79	8,56
2	6,86	8,64
1	6,93	8,73
0	6,99	8,81
0,9879	7,06	8,89
8	7,12	8,98
7	7,19	9,06
6	7,26	9,15
5	7,33	9,23
4	7,39	9,32
3	7,46	9,40
2	7,53	9,48
1	7,60	9,57
0	7,66	9,66
0,9869	7,73	9,74
8	7,80	9,83
7	7,87	9,91
6	7,94	10,00
5	8,00	10,09

Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9864	8,07	10,17
3	8,14	10,26
2	8,21	10,35
1	8,28	10,43
0	8,35	10,52
0,9859	8,42	10,61
8	8,49	10,70
7	8,56	10,79
6	8,63	10,88
5	8,70	10,96
4	8,77	11,05
3	8,84	11,14
2	8,91	11,23
1	8,98	11,32
0	9,06	11,41
0,9849	9,13	11,50
8	9,20	11,59
7	9,27	11,68
6	9,34	11,77
5	9,42	11,86
4	9,49	11,95
3	9,56	12,05
2	9,63	12,14
1	9,70	12,23
0	9,78	12,32
0,9839	9,85	12,41
8	9,92	12,50
7	9,99	12,59
6	10,07	12,69
5	10,14	12,78
4	10,22	12,88
3	10,29	12,97
2	10,36	13,06
1	10,44	13,16
0	10,52	13,25
0,9829	10,59	13,34
8	10,66	13,44
7	10,74	13,53
6	10,81	13,63
5	10,89	13,72
4	10,96	13,82
3	11,04	13,91
2	11,12	14,01
1	11,19	14,10
0	11,27	14,20

Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9819	11,34	14,29	0,9769	15,27	19,24	0,9719	19,22	24,22	0,9669	22,89	28,85
8	11,42	14,39	8	15,35	19,34	8	19,30	24,32	8	22,96	28,94
7	11,49	14,48	7	15,43	19,44	7	19,37	24,41	7	23,03	29,03
6	11,57	14,58	6	15,51	19,55	6	19,45	24,51	6	23,10	29,11
5	11,65	14,68	5	15,59	19,65	5	19,53	24,60	5	23,17	29,20
4	11,72	14,77	4	15,67	19,75	4	19,60	24,70	4	23,24	29,29
3	11,80	14,87	3	15,75	19,85	3	19,68	24,80	3	23,31	29,38
2	11,88	14,97	2	15,83	19,95	2	19,76	24,89	2	23,38	29,46
1	11,96	15,07	1	15,91	20,05	1	19,83	24,99	1	23,45	29,55
0	12,03	15,16	0	15,99	20,15	0	19,91	25,08	0	23,52	29,64
0,9809	12,11	15,26	0,9759	16,07	20,25	0,9709	19,98	25,18	0,9659	23,59	29,72
8	12,19	15,36	8	16,15	20,35	8	20,06	25,27	8	23,65	29,81
7	12,27	15,46	7	16,23	20,45	7	20,13	25,37	7	23,72	29,89
6	12,34	15,55	6	16,31	20,55	6	20,21	25,47	6	23,79	29,98
5	12,42	15,65	5	16,39	20,65	5	20,28	25,56	5	23,86	30,06
4	12,50	15,75	4	16,47	20,75	4	20,36	25,66	4	23,93	30,15
3	12,58	15,85	3	16,55	20,86	3	20,43	25,75	3	23,99	30,23
2	12,65	15,95	2	16,63	20,96	2	20,51	25,84	2	24,06	30,32
1	12,73	16,04	1	16,71	21,06	1	20,58	25,94	1	24,13	30,40
0	12,81	16,14	0	16,79	21,16	0	20,66	26,03	0	24,19	30,49
0,9799	12,89	16,24	0,9749	16,87	21,26	0,9699	20,73	26,13	0,9649	24,26	30,57
8	12,97	16,34	8	16,95	21,36	8	20,81	26,22	8	24,33	30,66
7	13,05	16,44	7	17,03	21,46	7	20,88	26,31	7	24,39	30,74
6	13,13	16,54	6	17,11	21,56	6	20,96	26,41	6	24,46	30,82
5	13,20	16,64	5	17,19	21,66	5	21,03	26,50	5	24,53	30,91
4	13,28	16,74	4	17,27	21,76	4	21,10	26,59	4	24,59	30,99
3	13,36	16,84	3	17,35	21,86	3	21,18	26,69	3	24,66	31,07
2	13,44	16,94	2	17,42	21,96	2	21,25	26,78	2	24,73	31,16
1	13,52	17,04	1	17,50	22,06	1	21,32	26,87	1	24,79	31,24
0	13,60	17,14	0	17,58	22,16	0	21,40	26,96	0	24,85	31,32
0,9789	13,68	17,24	0,9739	17,66	22,26	0,9689	21,47	27,05	0,9639	24,92	31,41
8	13,76	17,34	8	17,74	22,35	8	21,54	27,14	8	24,99	31,49
7	13,84	17,44	7	17,82	22,45	7	21,61	27,24	7	25,05	31,57
6	13,92	17,54	6	17,90	22,55	6	21,69	27,33	6	25,12	31,65
5	14,00	17,64	5	17,98	22,65	5	21,76	27,42	5	25,18	31,73
4	14,08	17,74	4	18,05	22,75	4	21,83	27,51	4	25,25	31,81
3	14,15	17,84	3	18,13	22,85	3	21,90	27,60	3	25,31	31,89
2	14,23	17,94	2	18,21	22,95	2	21,97	27,69	2	25,37	31,98
1	14,31	18,04	1	18,29	23,05	1	22,05	27,78	1	25,44	32,06
0	14,39	18,14	0	18,37	23,14	0	22,12	27,87	0	25,50	32,14
0,9779	14,47	18,24	0,9729	18,45	23,24	0,9679	22,19	27,96	0,9629	25,56	32,22
8	14,55	18,34	8	18,52	23,34	8	22,26	28,05	8	25,63	32,30
7	14,63	18,44	7	18,60	23,44	7	22,33	28,14	7	25,69	32,38
6	14,71	18,54	6	18,68	23,54	6	22,40	28,23	6	25,76	32,46
5	14,79	18,64	5	18,76	23,63	5	22,47	28,32	5	25,82	32,54
4	14,87	18,74	4	18,84	23,73	4	22,54	28,41	4	25,88	32,62
3	14,95	18,84	3	18,91	23,83	3	22,61	28,50	3	25,95	32,70
2	15,03	18,94	2	18,99	23,93	2	22,68	28,59	2	26,01	32,78
1	15,11	19,04	1	19,07	24,02	1	22,75	28,67	1	26,07	32,85
0	15,19	19,14	0	19,14	24,12	0	22,82	28,76	0	26,13	32,93

Tabelle XIX.

(Zur Ermittelung der Zahl E, welche für die Wahl des bei der Extraktbestimmung des Weines anzuwendenden Verfahrens aus dem spez. Gewicht = x maßgebend ist.)

Nach den Angaben der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission berechnet im Kaiserlichen Gesundheitsamt.

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0000	0,00	1,0050	1,29	1,0100	2,58	1,0150	3,87
1	0,03	1	1,32	1	2,61	1	3,90
2	0,05	2	1,34	2	2,63	2	3,93
3	0,08	3	1,37	3	2,66	3	3,95
4	0,10	4	1,39	4	2,69	4	3,98
5	0,13	5	1,42	5	2,71	5	4,00
6	0,15	6	1,45	6	2,74	6	4,03
7	0,18	7	1,47	7	2,76	7	4,06
8	0,20	8	1,50	8	2,79	8	4,08
9	0,23	9	1,52	9	2,82	9	4,11
1,0010	0,26	1,0060	1,55	1,0110	2,84	1,0160	4,13
1	0,28	1	1,57	1	2,87	1	4,16
2	0,31	2	1,60	2	2,89	2	4,19
3	0,34	3	1,63	3	2,92	3	4,21
4	0,36	4	1,65	4	2,94	4	4,24
5	0,39	5	1,68	5	2,97	5	4,26
6	0,41	6	1,70	6	3,00	6	4,29
7	0,44	7	1,73	7	3,02	7	4,31
8	0,46	8	1,76	8	3,05	8	4,34
9	0,49	9	1,78	9	3,07	9	4,37
1,0020	0,52	1,0070	1,81	1,0120	3,10	1,0170	4,39
1	0,54	1	1,83	1	3,12	1	4,42
2	0,57	2	1,86	2	3,15	2	4,44
3	0,59	3	1,88	3	3,18	3	4,47
4	0,62	4	1,91	4	3,20	4	4,50
5	0,64	5	1,94	5	3,23	5	4,52
6	0,67	6	1,96	6	3,26	6	4,55
7	0,69	7	1,99	7	3,28	7	4,57
8	0,72	8	2,01	8	3,31	8	4,60
9	0,75	9	2,04	9	3,33	9	4,63
1,0030	0,77	1,0080	2,07	1,0130	3,36	1,0180	4,65
1	0,80	1	2,09	1	3,38	1	4,68
2	0,82	2	2,12	2	3,41	2	4,70
3	0,85	3	2,14	3	3,43	3	4,73
4	0,87	4	2,17	4	3,46	4	4,75
5	0,90	5	2,19	5	3,49	5	4,78
6	0,93	6	2,22	6	3,51	6	4,81
7	0,95	7	2,25	7	3,54	7	4,83
8	0,98	8	2,27	8	3,56	8	4,86
9	1,00	9	2,30	9	3,59	9	4,88
1,0040	1,03	1,0090	2,32	1,0140	3,62	1,0190	4,91
1	1,05	1	2,35	1	3,64	1	4,94
2	1,08	2	2,38	2	3,67	2	4,96
3	1,11	3	2,40	3	3,69	3	4,99
4	1,13	4	2,43	4	3,72	4	5,01
5	1,16	5	2,45	5	3,75	5	5,04
6	1,18	6	2,48	6	3,77	6	5,06
7	1,21	7	2,50	7	3,80	7	5,09
8	1,24	8	2,53	8	3,82	8	5,11
9	1,26	9	2,56	9	3,85	9	5,14

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0200	5,17	1,0250	6,46	1,0300	7,76	1,0350	9,05
1	5,19	1	6,49	1	7,78	1	9,08
2	5,22	2	6,51	2	7,81	2	9,10
3	5,25	3	6,54	3	7,83	3	9,13
4	5,27	4	6,56	4	7,86	4	9,16
5	5,30	5	6,59	5	7,89	5	9,18
6	5,32	6	6,62	6	7,91	6	9,21
7	5,35	7	6,64	7	7,94	7	9,23
8	5,38	8	6,67	8	7,97	8	9,26
9	5,40	9	6,70	9	7,99	9	9,29
1,0210	5,43	1,0260	6,72	1,0310	8,02	1,0360	9,31
1	5,45	1	6,75	1	8,04	1	9,34
2	5,48	2	6,77	2	8,07	2	9,36
3	5,51	3	6,80	3	8,09	3	9,39
4	5.53	4	6,82	4	8,12	4	9,42
5	5,56	5	6,85	5	8,14	5	9,44
6	5,58	6	6,88	6	8,17	6	9,47
7	5.61	7	6,90	7	8,20	7	9,49
8	5.64	8	6,93	8	8,22	8	9,52
9	5,66	9	6,95	9	8,25	9	9,55
1,0220	5,69	1,0270	6,98	1,0320	8,27	1,0370	9,57
1	5,71	1	7.01	1	8,30	1	9,60
2	5,74	2	7,03	2	8,33	2	9,62
3	5,77	3	7,06	3	8,35	3	9,65
4	5,79	4	7,08	4	8,38	4	9,68
5	5,82	5	7,11	5	8,40	5	9,70
6	5,84	6	7,13	6	8,43	6	9,73
7	5,87	7	7,16	7	8,46	7	9,75
8	5,89	8	7,19	8	8,48	8	9,78
9	5,92	9	7,21	9	8,51	9	9,80
1,0230	5,94	1,0280	7,24	1,0330	8,53	1,0380	9,83
1	5,97	1	7,26	1	8,56	1	9,86
2	6,00	2	7,29	2	8,59	2	9,88
3	6,02	3	7,32	3	8,61	3	9,91
4	6,05	4	7,34	4	8,64	4	9,93
5	6,07	5	7,37	5	8,66	5	9,96
6	6,10	6	7,39	6	8,69	6	9,99
7	6,12	7	7,42	7	8,72	7	10,01
8	6,15	8	7,45	8	8,74	8	10,04
9	6,18	9	7,47	9	8,77	9	10,06
1,0240	6,20	1,0290	7,50	1,0340	8,79	1,0390	10,09
1	6,23	1	7,52	1	8,82	1	10,11
2	6,25	2	7,55	2	8,85	2	10,14
3	6,28	3	7,58	3	8,87	3	10,17
4	6,31	4	7,60	4	8,90	4	10,19
5	6.33	5	7,63	5	8,92	5	10,22
6	6.36	6	7,65	6	8,95	6	10,25
7	6.38	7	7,68	7	8,97	7	10,27
8	6,41	8	7,70	8	9,00	8	10,30
9	6,44	9	7,73	9	9,03	9	10,32

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0400	10,35	1,0450	11,65	1,0500	12,95	1,0550	14,25
1	10,37	1	11,68	1	12,97	1	14,28
2	10,40	2	11,70	2	13,00	2	14,30
3	10,43	3	11,73	3	13,03	3	14,33
4	10,45	4	11,75	4	13,05	4	14,35
5	10,48	5	11,78	5	13,08	5	14,38
6	10,51	6	11,81	6	13,10	6	14,41
7	10,53	7	11,83	7	13,13	7	14,43
8	10,56	8	11,86	8	13,16	8	14,46
9	10,58	9	11,88	9	13,18	9	14,48
1,0410	10,61	1,0460	11,91	1,0510	13,21	1,0560	14,51
1	10,63	1	11,94	1	13,23	1	14,54
2	10,66	2	11,96	2	13,26	2	14,56
3	10,69	3	11,99	3	13,29	3	14,59
4	10,71	4	12,01	4	13,31	4	14,61
5	10,74	5	12,04	5	13,34	5	14,64
6	10,76	6	12,06	6	13,36	6	14,67
7	10,79	7	12,09	7	13,39	7	14,69
8	10,82	8	12,12	8	13,42	8	14,72
9	10,84	9	12,14	9	13,44	9	14,74
1,0420	10,87	1,0470	12,17	1,0520	13,47	1,0570	14,77
1	10,90	1	12,19	1	13,49	1	14,80
2	10,92	2	12,22	2	13,52	2	14,82
3	10,95	3	12,25	3	13,55	3	14,85
4	10,97	4	12,27	4	13,57	4	14,87
5	11,00	5	12,30	5	13,60	5	14,90
6	11,03	6	12,32	6	13,62	6	14,93
7	11,05	7	12,35	7	13,65	7	14,95
8	11,08	8	12,38	8	13,68	8	14,98
9	11,10	9	12,40	9	13,70	9	15,00
1,0430	11,13	1,0480	12,43	1,0530	13,73	1,0580	15,03
1	11,15	1	12,45	1	13,75	1	15,06
2	11,18	2	12,48	2	13,78	2	15,08
3	11,21	3	12,51	3	13,81	3	15,11
4	11,23	4	12,53	4	13,83	4	15,14
5	11,26	5	12,56	5	13,86	5	15,16
6	11,28	6	12,58	6	13,89	6	15,19
7	11,31	7	12,61	7	13,91	7	15,22
8	11,34	8	12,64	8	13,94	8	15,24
9	11,36	9	12,66	9	13,96	9	15,27
1,0440	11,39	1,0490	12,69	1,0540	13,99	1,0590	15,29
1	11,42	1	12,71	1	14,01	1	15,32
2	11,44	2	12,74	2	14,04	2	15,35
3	11,47	3	12,77	3	14,07	3	15,37
4	11,49	4	12,79	4	14,09	4	15,40
5	11,52	5	12,82	5	14,12	5	15,42
6	11,55	6	12,84	6	14,14	6	15,45
7	11,57	7	12,87	7	14,17	7	15,48
8	11,60	8	12,90	8	14,20	8	15,50
9	11,62	9	12,92	9	14,22	9	15,53

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0600	15,55	1,0650	16,86	1,0700	18,16	1,0750	19,47
1	15,58	1	16,88	1	18,19	1	19,50
2	15,61	2	16,91	2	18,22	2	19,52
3	15,63	3	16,94	3	18,24	3	19,55
4	15,66	4	16,96	4	18,27	4	19,58
5	15,68	5	16,99	5	18,30	5	19,60
6	15,71	6	17,01	6	18,32	6	19,63
7	15,74	7	17,04	7	18,35	7	19,65
8	15,76	8	17,07	8	18,37	8	19,68
9	15,79	9	17,09	9	18,40	9	19,71
1,0610	15,81	1,0660	17,12	1,0710	18,43	1,0760	19,73
1	15,84	1	17,14	1	18,45	1	19,76
2	15,87	2	17,17	2	18,48	2	19,79
3	15,89	3	17,20	3	18,50	3	19,81
4	15,92	4	17,22	4	18,53	4	19,84
5	15,94	5	17,25	5	18,56	5	19,86
6	15,97	6	17,27	6	18,58	6	19,89
7	16,00	7	17,30	7	18,61	7	19,92
8	16,02	8	17,33	8	18,63	8	19,94
9	16,05	9	17,35	9	18,66	9	19,97
1,0620	16,07	1,0670	17,38	1,0720	18,69	1,0770	20,00
1	16,10	1	17,41	1	18,71	1	20,02
2	16,13	2	17,43	2	18,74	2	20,05
3	16,15	3	17,46	3	18,76	3	20,07
4	16,18	4	17,48	4	18,79	4	20,10
5	16,21	5	17,51	5	18,82	5	20,12
6	16,23	6	17,54	6	18,84	6	20,15
7	16,26	7	17,56	7	18,87	7	20,18
8	16,28	8	17,59	8	18,90	8	20,20
9	16,31	9	17,62	9	18,92	9	20,23
1,0630	16,33	1,0680	17,64	1,0730	18,95	1,0780	20,26
1	16,36	1	17,67	1	18,97	1	20,28
2	16,39	2	17,69	2	19,00	2	20,31
3	16,41	3	17,72	3	19,03	3	20,34
4	16,44	4	17,75	4	19,05	4	20,36
5	16,47	5	17,77	5	19,08	5	20,39
6	16,49	6	17,80	6	19,10	6	20,41
7	16,52	7	17,83	7	19,13	7	20,44
8	16,54	8	17,85	8	19,16	8	20,47
9	16,57	9	17,88	9	19,18	9	20,49
1,0640	16,60	1,0690	17,90	1,0740	19,21	1,0790	20,52
1	16,62	1	17,93	1	19,23	1	20,55
2	16,65	2	17,95	2	19,26	2	20,57
3	16,68	3	17,98	3	19,29	3	20,60
4	16,70	4	18,01	4	19,31	4	20,62
5	16,73	5	18,03	5	19,34	5	20,65
6	16,75	6	18,06	6	19,37	6	20,68
7	16,78	7	18,08	7	19,39	7	20,70
8	16,80	8	18,11	8	19,42	8	20,73
9	16,83	9	18,14	9	19,44	9	20,75

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0800	20,78	1,0850	22,09	1,0900	23,41	1,0950	24,72
1	20,81	1	22,12	1	23,43	1	24,75
2	20,83	2	22,15	2	23,46	2	24,78
3	20,86	3	22,17	3	23,49	3	24,80
4	20,89	4	22,20	4	23,51	4	24,83
5	20,91	5	22,22	5	23,54	5	24,85
6	20,94	6	22,25	6	23,57	6	24,88
7	20,96	7	22,28	7	23,59	7	24,91
8	20,99	8	22,30	8	23,62	8	24,93
9	21,02	9	22,33	9	23,65	9	24,96
1,0810	21,04	1,0860	22,36	1,0910	23,67	1,0960	24,99
1	21,07	1	22,38	1	23,70	1	25,01
2	21,10	2	22,41	2	23,72	2	25,04
3	21,12	3	22,43	3	23,75	3	25,07
4	21,15	4	22,46	4	23,77	4	25,09
5	21,17	5	22,49	5	23,80	5	25,12
6	21,20	6	22,51	6	23,83	6	25,14
7	21,23	7	22,54	7	23,85	7	25,17
8	21,25	8	22,57	8	23,88	8	25,20
9	21,28	9	22,59	9	23,91	9	25,22
1,0820	21,31	1,0870	22,62	1,0920	23,93	1,0970	25,25
1	21,33	1	22,65	1	23,96	1	25,28
2	21,36	2	22,67	2	23,99	2	25,30
3	21,38	3	22,70	3	24,01	3	25,33
4	21,41	4	22,72	4	24,04	4	25,36
5	21,44	5	22,75	5	24,07	5	25,38
6	21,46	6	22,78	6	24,09	6	25,41
7	21,49	7	22,80	7	24,12	7	25,43
8	21,52	8	22,83	8	24,14	8	25,46
9	21,54	9	22,86	9	24,17	9	25,49
1,0830	21,57	1,0880	22,88	1,0930	24,20	1,0980	25,51
1	21,59	1	22,91	1	24,22	1	25,54
2	21,62	2	22,93	2	24,25	2	25,56
3	21,65	3	22,96	3	24,27	3	25,59
4	21,67	4	22,99	4	24,30	4	25,62
5	21,70	5	23,01	5	24,33	5	25,64
6	21,73	6	23,04	6	24,35	6	25,67
7	21,75	7	23,07	7	24,38	7	25,70
8	21,78	8	23,09	8	24,41	8	25,72
9	21,80	9	23,12	9	24,43	9	25,75
1,0840	21,83	1,0890	23,14	1,0940	24,46	1,0990	25,78
1	21,86	1	23,17	1	24,49	1	25,80
2	21,88	2	23,20	2	24,51	2	25,83
3	21,91	3	23,22	3	24,54	3	25,85
4	21,94	4	23,25	4	24,57	4	25,88
5	21,96	5	23,28	5	24,59	5	25,91
6	21,99	6	23,30	6	24,62	6	25,93
7	22,02	7	23,33	7	24,64	7	25,96
8	22,04	8	23,35	8	24,67	8	25,99
9	22,07	9	23,38	9	24,70	9	26,01

x	E	x	E	x	E	x	E
1,1000	26,04	1,1040	27,09	1,1080	28,15	1,1120	29,20
1	26,06	1	27,12	1	28,17	1	29,23
2	26,09	2	27,15	2	28,20	2	29,25
3	26,12	3	27,17	3	28,22	3	29,28
4	26,14	4	27,20	4	28,25	4	29,31
5	26,17	5	27,22	5	28,28	5	29,33
6	26,20	6	27,25	6	28,30	6	29,36
7	26,22	7	27,27	7	28,33	7	29,39
8	26,25	8	27,30	8	28,36	8	29,41
9	26,27	9	27,33	9	28,38	9	29,44
1,1010	26,30	1,1050	27,35	1,1090	28,41	1,1130	29,47
1	26,33	1	27,38	1	28,43	1	29,49
2	26,35	2	27,41	2	28,46	2	29,52
3	26,38	3	27,43	3	28,49	3	29,54
4	26,41	4	27,46	4	28,51	4	29,57
5	26,43	5	27,49	5	28,54	5	29,60
6	26,46	6	27,51	6	28,57	6	29,62
7	26,49	7	27,54	7	28,59	7	29,65
8	26,51	8	27,57	8	28,62	8	29,68
9	26,54	9	27,59	9	28,65	9	29,70
1,1020	26,56	1,1060	27,62	1,1100	28,67	1,1140	29,73
1	26,59	1	27,65	1	28,70	1	29,76
2	26,62	2	27,67	2	28,73	2	29,78
3	26,64	3	27,70	3	28,75	3	29,81
4	26,67	4	27,72	4	28,78	4	29,83
5	26,70	5	27,75	5	28,81	5	29,86
6	26,72	6	27,78	6	28,83	6	29,89
7	26,75	7	27,80	7	28,86	7	29,91
8	26,78	8	27,83	8	28,88	8	29,94
9	26,80	9	27,86	9	28,91	9	29,96
1,1030	26,83	1,1070	27,88	1,1110	28,94	1,1150	29,99
1	26,85	1	27,91	1	28,96		
2	26,88	2	27,93	2	28,99		
3	26,91	3	27,96	3	29,02		
4	26,93	4	27,99	4	29,04		
5	26,96	5	28,01	5	29,07		
6	26,99	6	28,04	6	29,09		
7	27,01	7	28,07	7	29,12		
8	27,04	8	28,09	8	29,15		
9	27,07	9	28,12	9	29,17		

Tabelle XX.

Zusammenstellung der Angaben verschiedener Mostwagen.

Spez. Gewicht	Trockensubst. n. Halenke u. Möslinger[1]) in 100 ccm g	Oechsles Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Zucker %	Wagners Mostwage Grad Bé.	Ballings Saccharometer Extraktgehalt %	Spez. Gewicht	Trockensubst. n. Halenke u. Möslinger[1]) in 100 ccm g	Oechsles Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Zucker %	Wagners Mostwage Grad Bé.	Ballings Saccharometer Extraktgehalt %
1,051	13,39	51	10,5	7,0	12,5	1,091	23,98	91	18,3	12,0	21,7
1,052	13,66	52	10,7	7,1	12,8	1,092	24,24	92	18,5	12,1	21,9
1,053	13,92	53	10,9	7,3	13,0	1,093	24,51	93	18,6	12,3	22,2
1,054	14,18	54	11,1	7,4	13,2	1,094	24,78	94	18,8	12,4	22,4
1,055	14,44	55	11,3	7,5	13,5	1,095	25,05	95	18,9	12,5	22,6
1,056	14,71	56	11,5	7,6	13,7	1,096	25,31	96	19,0	12,6	22,8
1,057	14,97	57	11,7	7,7	14,0	1,097	25,58	97	19,2	12,7	23,0
1,058	15,23	58	12,0	7,9	14,2	1,098	25,85	98	19,3	12,8	23,2
1,059	15,50	59	12,2	8,0	14,4	1,099	26,11	99	19,5	13,0	23,5
1,060	15,76	60	12,4	8,15	14,7	1,100	26,38	100	19,7	13,1	23,7
1,061	16,02	61	12,6	8,3	14,9	1,101	26,65	101	19,9	13,2	23,9
1,062	16,29	62	12,8	8,4	15,1	1,102	26,92	102	20,1	13,3	24,1
1,063	16,55	63	13,0	8,5	15,4	1,103	27,18	103	20,3	13,4	24,3
1,064	16,82	64	13,3	8,65	15,6	1,104	27,45	104	20,5	13,5	24,5
1,065	17,08	65	13,5	8,8	15,8	1,105	27,72	105	20,8	13,7	24,8
1,066	17,34	66	13,7	8,9	16,1	1,106	27,99	106	21,0	13,8	25,0
1,067	17,61	67	13,9	9,0	16,3	1,107	28,22	107	21,2	13,9	25,2
1,068	17,87	68	14,1	9,1	16,5	1,108	28,48	108	21,4	14,0	25,4
1,069	18,14	69	14,2	9,25	16,8	1,109	28,75	109	21,6	14,1	25,6
1,070	18,40	70	14,4	9,4	17,0	1,110	29,05	110	21,8	14,3	25,8
1,071	18,66	71	14,6	9,5	17,2	1,111	—	111	22,0	14,4	26,1
1,072	18,93	72	14,8	9,6	17,5	1,112	—	112	22,2	14,5	26,3
1,073	19,19	73	15,0	9,75	17,7	1,113	—	113	22,4	14,6	26,5
1,074	19,46	74	15,2	9,9	17,9	1,114	—	114	22,6	14,7	26,7
1,075	19,72	75	15,4	10,0	18,1	1,115	—	115	22,8	14,8	26,9
1,076	19,99	76	15,6	10,2	18,4	1,116	—	116	23,0	14,9	27,1
1,077	20,25	77	15,8	10,3	18,6	1,117	—	117	23,2	15,1	27,3
1,078	20,52	78	15,9	10,4	18,8	1,118	—	118	23,5	15,2	27,5
1,079	20,78	79	16,1	10,5	19,0	1,119	—	119	23,8	15,3	27,8
1,080	21,05	80	16,3	10,6	19,3	1,120	—	120	24,1	15,4	28,0
1,081	21,32	81	16,5	10,8	19,5	1,121	—	121	24,3	15,6	28,2
1,082	21,58	82	16,7	10,9	19,7	1,122	—	122	24,6	15,7	28,4
1,083	21,85	83	16,9	11,1	20,0	1,123	—	123	24,9	15,8	28,6
1,084	22,11	84	17,1	11,2	20,2	1,124	—	124	25,2	15,9	28,8
1,085	22,38	85	17,3	11,3	20,4	1,125	—	125	25,5	16,0	29,0
1,086	22,65	86	17,4	11,4	20,6	1,126	—	126	25,8	16,1	29,2
1,087	22,91	87	17,6	11,5	20,8	1,127	—	127	26,0	16,2	29,4
1,088	23,18	88	17,8	11,7	21,1	1,128	—	128	26,2	16,4	29,7
1,089	23,44	89	18,0	11,8	21,3	1,129	—	129	26,4	16,5	29,9
1,090	23,71	80	18,2	11,9	21,5	1,130	—	130	26,8	16,6	30,1

[1]) Vergl. Halenke und Möslinger, Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, **34**, 263.

Tabelle XXI.

Berechnung des Gehaltes der Düngemittel an Phosphorsäure bei Anwendung von 0,5 g Substanz nach E. Haselhoff.[1])

$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %
0,0400	5,10	0,0480	6,12	0,0560	7,15	0,0640	8,17	0,0720	9,19	0,0800	10,21
2	5,13	2	6,14	2	7,17	2	8,19	2	9,21	2	10,23
4	5,16	4	6,18	4	7,20	4	8,22	4	9,24	4	10,26
6	5,18	6	6,20	6	7,22	6	8,24	6	9,26	6	10,28
8	5,21	8	6,23	8	7,25	8	8,27	8	9,29	8	10,31
0,0410	5,23	0,0490	6,25	0,0570	7,27	0,0650	8,29	0,0730	9,31	0,0810	10,33
2	5,26	2	6,28	2	7,30	2	8,32	2	9,34	2	10,36
4	5,28	4	6,30	4	7,32	4	8,35	4	9,37	4	10,39
6	5,31	6	6,33	6	7,35	6	8,37	6	9,39	6	10,41
8	5,33	8	6,35	8	7,38	8	8,40	8	9,42	8	10,44
0,0420	5,36	0,0500	6,38	0,0580	7,40	0,0660	8,42	0,0740	9,44	0,0820	10,46
2	5,38	2	6,41	2	7,43	2	8,45	2	9,47	2	10,49
4	5,41	4	6,43	4	7,45	4	8,47	4	9,49	4	10,51
6	5,44	6	6,46	6	7,48	6	8,50	6	9,52	6	10,54
8	5,46	8	6,48	8	7,50	8	8,52	8	9,54	8	10,57
0,0430	5,49	0,0510	6,51	0,0590	7,53	0,0670	8,55	0,0750	9,57	0,0830	10,59
2	5,51	2	6,53	2	7,55	2	8,57	2	9,60	2	10,62
4	5,54	4	6,56	4	7,58	4	8,60	4	9,62	4	10,64
6	5,56	6	6,58	6	7,60	6	8,63	6	9,65	6	10,67
8	5,59	8	6,61	8	7,63	8	8,65	8	9,67	8	10,69
0,0440	5,61	0,0520	6,64	0,0600	7,66	0,0680	8,68	0,0760	9,70	0,0840	10,72
2	5,64	2	6,66	2	7,68	2	8,70	2	9,72	2	10,74
4	5,67	4	6,69	4	7,71	4	8,73	4	9,75	4	10,77
6	5,69	6	6,71	6	7,73	6	8,75	6	9,77	6	10,79
8	5,72	8	6,74	8	7,76	8	8,78	8	9,80	8	10,82
0,0450	5,74	0,0530	6,76	0,0610	7,78	0,0690	8,80	0,0770	9,83	0,0850	10,85
2	5,77	2	6,79	2	7,81	2	8,83	2	9,85	2	10,87
4	5,79	4	6,81	4	7,83	4	8,86	4	9,88	4	10,90
6	5,82	6	6,84	6	7,86	6	8,88	6	9,90	6	10,92
8	5,84	8	6,86	8	7,88	8	8,91	8	9,93	8	10,95
0,0460	5,87	0,0540	6,89	0,0620	7,91	0,0700	8,93	0,0780	9,95	0,0860	10,97
2	5,90	2	6,92	2	7,94	2	8,96	2	9,98	2	11,00
4	5,92	4	6,94	4	7,96	4	8,98	4	10,00	4	11,02
6	5,95	6	6,97	6	7,98	6	9,01	6	10,03	6	11,05
8	5,97	8	6,99	8	8,01	8	9,03	8	10,05	8	11,08
0,0470	6,00	0,0550	7,02	0,0630	8,04	0,0710	9,06	0,0790	10,08	0,0870	11,10
2	6,02	2	7,04	2	8,06	2	9,09	2	10,11	2	11,13
4	6,04	4	7,07	4	8,09	4	9,11	4	10,13	4	11,15
6	6,07	6	7,09	6	8,12	6	9,14	6	10,16	6	11,18
8	6,10	8	7,12	8	8,14	8	9,16	8	10,18	8	11,20

[1]) In dieser Tabelle ist der neue Faktor, nämlich 0,638 $P_2O_5 = 1$ $Mg_2P_2O_7$, angewendet. Wenngleich die Differenz gegen die frühere Berechnung mit dem Faktor 0,640 nur sehr gering ist, so glaubten wir doch mit Rücksicht auf die neuen Atomgewichte diese Umrechnung vornehmen zu müssen.

$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %
0,0880	11,23	0,0980	12,50	0,1080	13,78	0,1180	15,05	0,1280	16,33	0,1380	17,61
2	11,25	2	12,53	2	13,81	2	15,08	2	16,36	2	17,63
4	11,28	4	12,56	4	13,83	4	15,11	4	16,38	4	17,66
6	11,31	6	12,58	6	13,86	6	15,13	6	16,41	6	17,69
8	11,33	8	12,61	8	13,88	8	15,16	8	16,43	8	17,71
0,0890	11,36	0,0990	12,63	0,1090	13,91	0,1190	15,18	0,1290	16,46	0,1390	17,74
2	11,38	2	12,66	2	13,94	2	15,21	2	16,49	2	17,76
4	11,41	4	12,68	4	13,96	4	15,24	4	16,51	4	17,79
6	11,43	6	12,71	6	13,98	6	15,26	6	16,54	6	17,81
8	11,46	8	12,73	8	14,01	8	15,29	8	16,56	8	17,84
0,0900	11,48	0,1000	12,76	0,1100	14,04	0,1200	15,31	0,1300	16,59	0,1400	17,86
2	11,51	2	12,79	2	14,06	2	15,34	2	16,61	2	17,89
4	11,54	4	12,81	4	14,09	4	15,36	4	16,64	4	17,92
6	11,56	6	12,84	6	14,11	6	15,39	6	16,67	6	17,94
8	11,59	8	12,86	8	14,14	8	15,41	8	16,69	8	17,97
0,0910	11,61	0,1010	12,89	0,1110	14,16	0,1210	15,44	0,1310	16,72	0,1410	17,99
2	11,64	2	12,91	2	14,19	2	15,47	2	16,74	2	18,02
4	11,66	4	12,94	4	14,21	4	15,49	4	16,77	4	18,04
6	11,69	6	12,96	6	14,24	6	15,52	6	16,79	6	18,07
8	11,71	8	12,99	8	14,27	8	15,54	8	16,82	8	18,09
0,0920	11,74	0,1020	13,02	0,1120	14,29	0,1220	15,57	0,1320	16,84	0,1420	18,12
2	11,76	2	13,04	2	14,32	2	15,59	2	16,87	2	18,14
4	11,79	4	13,07	4	14,34	4	15,62	4	16,89	4	18,17
6	11,82	6	13,09	6	14,37	6	15,64	6	16,92	6	18,20
8	11,84	8	13,12	8	14,39	8	15,67	8	16,95	8	18,22
0,0930	11,87	0,1030	13,14	0,1130	14,42	0,1230	15,69	0,1330	16,97	0,1430	18,25
2	11,89	2	13,17	2	14,44	2	15,72	2	17,00	2	18,27
4	11,92	4	13,19	4	14,47	4	15,75	4	17,02	4	18,30
6	11,94	6	13,22	6	14,50	6	15,77	6	17,05	6	18,32
8	11,97	8	13,24	8	14,52	8	15,80	8	17,07	8	18,35
0,0940	11,99	0,1040	13,27	0,1140	14,54	0,1240	15,82	0,1340	17,10	0,1440	18,37
2	12,02	2	13,30	2	14,57	2	15,85	2	17,12	2	18,40
4	12,05	4	13,32	4	14,60	4	15,87	4	17,15	4	18,43
6	12,07	6	13,35	6	14,62	6	15,90	6	17,17	6	18,45
8	12,10	8	13,37	8	14,65	8	15,92	8	17,20	8	18,48
0,0950	12,12	0,1050	13,40	0,1150	14,67	0,1250	15,95	0,1350	17,23	0,1450	18,50
2	12,15	2	13,42	2	14,70	2	15,98	2	17,25	2	18,53
4	12,17	4	13,45	4	14,73	4	16,00	4	17,28	4	18,55
6	12,20	6	13,47	6	14,75	6	16,03	6	17,30	6	18,58
8	12,22	8	13,50	8	14,78	8	16,05	8	17,33	8	18,60
0,0960	12,25	0,1060	13,53	0,1160	14,80	0,1260	16,08	0,1360	17,35	0,1460	18,63
2	12,28	2	13,55	2	14,83	2	16,10	2	17,38	2	18,66
4	12,30	4	13,58	4	14,85	4	16,13	4	17,40	4	18,68
6	12,33	6	13,60	6	14,88	6	16,15	6	17,43	6	18,71
8	12,35	8	13,63	8	14,90	8	16,18	8	17,46	8	18,73
0,0970	12,38	0,1070	13,65	0,1170	14,93	0,1270	16,21	0,1370	17,48	0,1470	18,76
2	12,40	2	13,68	2	14,95	2	16,23	2	17,51	2	18,78
4	12,43	4	13,70	4	14,98	4	16,26	4	17,53	4	18,81
6	12,45	6	13,73	6	15,01	6	16,28	6	17,56	6	18,83
8	12,48	8	13,76	8	15,03	8	16,31	8	17,58	8	18,86

$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %
0,1480	18,88	0,1580	20,16	0,1680	21,44	0,1780	22,71	0,1880	23,99	0,1980	25.26
2	18,91	2	20,19	2	21,46	2	22,74	2	24,01	2	25.29
4	18,94	4	20,21	4	21,49	4	22,76	4	24,04	4	25.32
6	18,96	6	20,24	6	21,51	6	22,79	6	24,07	6	25.34
8	18,99	8	20,26	8	21,54	8	22,81	8	24,09	8	25.37
0,1490	19,01	0,1590	20,29	0,1690	21,57	0,1790	22,84	0,1890	24,12	0,1990	25.39
2	19,04	2	20,31	2	21,59	2	22,87	2	24,14	2	25.42
4	19,06	4	20,34	4	21,62	4	22,89	4	24,17	4	25.44
6	19,09	6	20,36	6	21,64	6	22,92	6	24,19	6	25,47
8	19,11	8	20,39	8	21,67	8	22,94	8	24,22	8	25,49
0,1500	19,14	0,1600	20,41	0,1700	21,69	0,1800	22,97	0,1900	24,24	0,2000	25.52
2	19,17	2	20,44	2	21,72	2	22,99	2	24,27	2	25.55
4	19,19	4	20,46	4	21,74	4	23,02	4	24,30	4	25.57
6	19,22	6	20,49	6	21,77	6	23,04	6	24,32	6	25,60
8	19,24	8	20,51	8	21,79	8	23,07	8	24,35	8	25.62
0,1510	19,27	0,1610	20,54	0,1710	21,82	0,1810	23,10	0,1910	24,37	0,2010	25,65
2	19,29	2	20,57	2	21,85	2	23,12	2	24,40	2	25,67
4	19,32	4	20,59	4	21,87	4	23,15	4	24,42	4	25.70
6	19,34	6	20,62	6	21,90	6	23,17	6	24,45	6	25.72
8	19,37	8	20,65	8	21,92	8	23,20	8	24,47	8	25.75
0,1520	19,40	0,1620	20,67	0,1720	21,94	0,1820	23,22	0,1920	24,50	0,2020	25.78
2	19,42	2	20,70	2	21,97	2	23,25	2	24,52	2	25.80
4	19,45	4	20,72	4	22,00	4	23,27	4	24,55	4	25.83
6	19,47	6	20,75	6	22,02	6	23,30	6	24,56	6	25.85
8	19,50	8	20,77	8	22,05	8	23,33	8	24,60	8	25.88
0,1530	19,52	0,1630	20,80	0,1730	22,07	0,1830	23,35	0,1930	24,63	0,2030	25.90
2	19,55	2	20,82	2	22,10	2	23,38	2	24,65	2	25.93
4	19,57	4	20,85	4	22,13	4	23,40	4	24,68	4	25.95
6	19,60	6	20,88	6	22,15	6	23,43	6	24,70	6	25.98
8	19,62	8	20,90	8	22,18	8	23,45	8	24,73	8	26,00
0,1540	19,65	0,1640	20,93	0,1740	22,20	0,1840	23,48	0,1940	24,75	0,2040	26,03
2	19,68	2	20,95	2	22,23	2	23,50	2	24,78	2	26.06
4	19,70	4	20,98	4	22,25	4	23,53	4	24,81	4	26.08
6	19,73	6	21,00	6	22,28	6	23,55	6	24,83	6	26,11
8	19,75	8	21,03	8	22,30	8	23,58	8	24,86	8	26.13
0,1550	19,78	0,1650	21,05	0,1750	22,33	0,1850	23,61	0,1950	24,88	0,2050	26,16
2	19,81	2	21,08	2	22,36	2	23,63	2	24,91	2	26.18
4	19,83	4	21,11	4	22,38	4	23,66	4	24,93	4	26.21
6	19,85	6	21,13	6	22,41	6	23,68	6	24,96	6	26.23
8	19,88	8	21,16	8	22,43	8	23,71	8	24.98	8	26.26
0,1560	19,91	0,1660	21,18	0,1760	22,46	0,1860	23,73	0,1960	25,01	0,2060	26.29
2	19,93	2	21,21	2	22,48	2	23,76	2	25,04	2	26.31
4	19,96	4	21,23	4	22,51	4	23,78	4	25,06	4	26.34
6	19,98	6	21,26	6	22,53	6	23,81	6	25,09	6	26.36
8	20,01	8	21,28	8	22,56	8	23,84	8	25,11	8	26.39
0,1570	20,03	0,1670	21,31	0,1770	22,59	0,1870	23,86	0,1970	25.14	0,2070	26.41
2	20,06	2	21,33	2	22,61	2	23,89	2	25,16	2	26.44
4	20,08	4	21.36	4	22,64	4	23,91	4	25,19	4	26.46
6	20,11	6	21.39	6	22,66	6	23,94	6	25,21	6	26.49
8	20,14	8	21,41	8	22.69	8	23,96	8	25,24	8	26.52

$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %
0,2080	26,54	0,2180	27,82	0,2280	29,09	0,2380	30,37	0,2480	31,64	0,2580	32,92
2	26,57	2	27,84	2	29,12	2	30,39	2	31,67	2	32,95
4	26,59	4	27,87	4	29,14	4	30,42	4	31,70	4	32,97
6	26,62	6	27,89	6	29,17	6	30,45	6	31,72	6	33,00
8	26,64	8	27,92	8	29,19	8	30,47	8	31,75	8	33,02
0,2090	26,67	0,2190	27,94	0,2290	29,22	0,2390	30,50	0,2490	31,77	0,2590	33,05
2	26,69	2	27,97	2	29,25	2	30,52	2	31,80	2	33,07
4	26,72	4	28,00	4	29,27	4	30,55	4	31,82	4	33,10
6	26,74	6	28,02	6	29,30	6	30,57	6	31,85	6	33,12
8	26,77	8	28,05	8	29,32	8	30,60	8	31,87	8	33,15
0,2100	26,80	0,2200	28,07	0,2300	29,35	0,2400	30,62	0,2500	31,90	0,2600	33,17
2	26,82	2	28,10	2	29,37	2	30,65	2	31,93	2	33,20
4	26,85	4	28,12	4	29,40	4	30,68	4	31,95	4	33,23
6	26,87	6	28,15	6	29,42	6	30,70	6	31,98	6	33,25
8	26,90	8	28,17	8	29,45	8	30,73	8	32,00	8	33,28
0,2110	26,92	0,2210	28,20	0,2310	29,48	0,2410	30,75	0,2510	32,03	0,2610	33,30
2	26,95	2	28,23	2	29,50	2	30,78	2	32,05	2	33,33
4	26,97	4	28,25	4	29,53	4	30,80	4	32,07	4	33,35
6	27,00	6	28,28	6	29,55	6	30,83	6	32,11	6	33,38
8	27,03	8	28,30	8	29,58	8	30,85	8	32,13	8	33,41
0,2120	27,05	0,2220	28,33	0,2320	29,60	0,2420	30,88	0,2520	32,16	0,2620	33,43
2	27,08	2	28,35	2	29,63	2	30,90	2	32,18	2	33,46
4	27,10	4	28,38	4	29,65	4	30,93	4	32,21	4	33,48
6	27,13	6	28,40	6	29,68	6	30,96	6	32,23	6	33,51
8	27,15	8	28,43	8	29,71	8	30,98	8	32,26	8	33,53
0,2130	27,18	0,2230	28,45	0,2330	29,73	0,2430	31,01	0,2530	32,28	0,2630	33,56
2	27,20	2	28,48	2	29,76	2	31,03	2	32,31	2	33,58
4	27,23	4	28,51	4	29,78	4	31,06	4	32,33	4	33,61
6	27,26	6	28,53	6	29,81	6	31,08	6	32,36	6	33,64
8	27,28	8	28,56	8	29,83	8	31,11	8	32,39	8	33,66
0,2140	27,30	0,2240	28,58	0,2340	29,86	0,2440	31,13	0,2540	32,41	0,2640	33,69
2	27,33	2	28,61	2	29,88	2	31,16	2	32,44	2	33,71
4	27,35	4	28,63	4	29,91	4	31,19	4	32,46	4	33,74
6	27,38	6	28,66	6	29,93	6	31,21	6	32,49	6	33,76
8	27,40	8	28,68	8	29,96	8	31,24	8	32,51	8	33,79
0,2150	27,43	0,2250	28,71	0,2350	29,99	0,2450	31,26	0,2550	32,54	0,2650	33,81
2	27,46	2	28,74	2	30,01	2	31,29	2	32,56	2	33,84
4	27,49	4	28,76	4	30,04	4	31,31	4	32,59	4	33,87
6	27,51	6	28,79	6	30,06	6	31,34	6	32,62	6	33,89
8	27,54	8	28,81	8	30,09	8	31,36	8	32,65	8	33,92
0,2160	27,56	0,2260	28,84	0,2360	30,11	0,2460	31,39	0,2560	32,67	0,2660	33,94
2	27,59	2	28,86	2	30,14	2	31,42	2	32,69	2	33,97
4	27,61	4	28,89	4	30,16	4	31,44	4	32,72	4	33,99
6	27,64	6	28,91	6	30,19	6	31,47	6	32,74	6	34,02
8	27,66	8	28,94	8	30,22	8	31,49	8	32,77	8	34,04
0,2170	27,69	0,2270	28,97	0,2370	30,24	0,2470	31,52	0,2570	32,79	0,2670	34,07
2	27,71	2	28,99	2	30,27	2	31,54	2	32,82	2	34,09
4	27,74	4	29,02	4	30,29	4	31,57	4	32,84	4	34,12
6	27,77	6	29,04	6	30,32	6	31,59	6	32,87	6	34,15
8	27,79	8	29,07	8	30,34	8	31,62	8	32,90	8	34,17

$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %	$Mg_2P_2O_7$ g	P_2O_5 %
0,2680	34,20	0,2770	35,34	0,2860	36,49	0,2950	37,64	0,3040	38,79	0,3130	39,94
2	34,22	2	35,37	2	36,52	2	37,67	2	38,82	2	39,96
4	34,25	4	35,40	4	36,54	4	37,69	4	38,84	4	39,99
6	34,27	6	35,42	6	36,57	6	37,72	6	38,87	6	40,02
8	34,30	8	35,45	8	36,60	8	37,74	8	38,89	8	40,04
0,2690	34,32	0,2780	35,47	0,2870	36,62	0,2960	37,77	0,3050	38,92	0,3140	40,07
2	34,35	2	35,50	2	36,65	2	37,80	2	38,94	2	40,09
4	34,38	4	35,52	4	36,67	4	37,82	4	38,97	4	40,12
6	34,40	6	35,55	6	36,70	6	37,85	6	38,99	6	40,14
8	34,43	8	35,57	8	36,72	8	37,87	8	39,02	8	40,17
0,2700	34,45	0,2790	35,60	0,2880	36,75	0,2970	37,90	0,3060	39,05	0,3150	40,19
2	34,48	2	35,63	2	36,77	2	37,92	2	39,07	2	40,22
4	34,50	4	35,65	4	36,80	4	37,95	4	39,10	4	40,25
6	34,53	6	35,68	6	36,83	6	37,97	6	39,12	6	40,27
8	34,55	8	35,70	8	36,85	8	38,00	8	39,15	8	40,30
0,2710	34,58	0,2800	35,73	0,2890	36,88	0,2980	38,02	0,3070	39,17	0,3160	40,32
2	34,61	2	35,75	2	36,90	2	38,05	2	39,20	2	40,35
4	34,63	4	35,78	4	36,93	4	38,08	4	39,22	4	40,37
6	34,65	6	35,80	6	36,95	6	38,10	6	39,25	6	40,40
8	34,68	8	35,83	8	36,98	8	38,13	8	39,28	8	40,42
0,2720	34,71	0,2810	35,86	0,2900	37,00	0,2990	38,15	0,3080	39,30	0,3170	40,45
2	34,73	2	35,89	2	37,03	2	38,18	2	39,33	2	40,47
4	34,76	4	35,91	4	37,06	4	38,20	4	39,35	4	40,50
6	34,78	6	35,93	6	37,08	6	38,23	6	39,38	6	40,53
8	34,81	8	35,96	8	37,11	8	38,25	8	39,40	8	40,55
0,2730	34,83	0,2820	35,98	0,2910	37,13	0,3000	38,28	0,3090	39,42	0,3180	40,58
2	34,86	2	36,01	2	37,16	2	38,31	2	39,45	2	40,60
4	34,89	4	36,03	4	37,18	4	38,33	4	39,48	4	40,63
6	34,91	6	36,06	6	37,21	6	38,36	6	39,50	6	40,65
8	34,94	8	36,09	8	37,23	8	38,38	8	39,53	8	40,68
0,2740	34,96	0,2830	36,11	0,2920	37,26	0,3010	38,41	0,3100	39,56	0,3190	40,70
2	34,99	2	36,14	2	37,28	2	38,43	2	39,58	2	40,73
4	35,01	4	36,16	4	37,31	4	38,46	4	39,61	4	40,76
6	35,04	6	36,19	6	37,33	6	38,48	6	39,63	6	40,78
8	35,06	8	36,21	8	37,36	8	38,51	8	39,66	8	40,81
0,2750	35,09	0,2840	36,24	0,2930	37,39	0,3020	38,54	0,3110	39,68		
2	35,12	2	36,26	2	37,41	2	38,56	2	39,71		
4	35,14	4	36,29	4	37,44	4	38,59	4	39,73		
6	35,17	6	36,31	6	37,46	6	38,61	6	39,76		
8	35,19	8	36,34	8	37,49	8	38,64	8	39,79		
0,2760	35,21	0,2850	36,37	0,2940	37,51	0,3030	38,66	0,3120	39,81		
2	35,24	2	36,39	2	37,54	2	38,69	2	39,84		
4	35,27	4	36,42	4	37,57	4	38,71	4	39,86		
6	35,29	6	36,44	6	37,59	6	38,74	6	39,89		
8	35,32	8	36,47	8	37,62	8	38,76	8	39,91		

Atomgewichte der chemischen Elemente.

Nach dem Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses (F. W. Clarke. H. Moissan, K. Seubert und T. E. Thorpe) vom 13. Dezember 1905[1]) hat sich jetzt auch die große internationale Atomgewichts-Kommission damit einverstanden erklärt, von jetzt an nur eine Atomgewichts-Tabelle aufzustellen und als solche die auf O = 16 bezogene zu wählen.[2])

Die Anfang 1906 angenommenen „Internationalen Atomgewichte", bezogen auf O = 16, sind folgende:

Aluminium	Al	27,1	Kalium	K	39,15	Sauerstoff	O	16,0
Antimon	Sb	120,2	Kobalt	Co	59,0	Scandium	Sc	44,1
Argon	A	39,9	Kohlenstoff	C	12,0	Schwefel	S	32,06
Arsen	As	75,0	Krypton	Kr	81,8	Selen	Se	79,2
Baryum	Ba	137,4	Kupfer	Cu	63,6	Silber	Ag	107,93
Beryllium	Be	9,1	Lanthan	La	138,9	Silicium	Si	28,4
Blei	Pb	206,9	Lithium	Li	7,03	Stickstoff	N	14,04
Bor	B	11,0	Magnesium	Mg	24,36	Strontium	Sr	87,6
Brom	Br	79,96	Mangan	Mn	55,0	Tantal	Ta	183,0
Cadmium	Cd	112,4	Molybdän	Mo	96,0	Tellur	Te	127,6
Caesium	Cs	132,9	Natrium	Na	23,05	Terbium	Tb	160,0
Calcium	Ca	40,1	Neodym	Nd	143,6	Thallium	Tl	204,1
Cerium	Ce	140,25	Neon	Ne	20,0	Thorium	Th	232,5
Chlor	Cl	35,45	Nickel	Ni	58,7	Thulium	Tu	171,0
Chrom	Cr	52,1	Niobium	Nb	94,0	Titan	Ti	48,1
Eisen	Fe	55,9	Osmium	Os	191,0	Uran	U	238,5
Erbium	Er	166,0	Palladium	Pd	106,5	Vanadin	V	51,2
Fluor	F	19,0	Phosphor	P	31,0	Wasserstoff	H	1,008
Gadolinium	Gd	156,0	Platin	Pt	194,8	Wismut	Bi	208,5
Gallium	Ga	70,0	Praseodym	Pr	140,5	Wolfram	W	184,0
Germanium	Ge	72,5	Quecksilber	Hg	200,0	Xenon	X	128,0
Gold	Au	197,2	Radium	Ra	225,0	Ytterbium	Yb	173,0
Helium	He	4,0	Rhodium	Rh	103,0	Yttrium	Y	89,0
Indium	In	115,0	Rubidium	Rb	85,5	Zink	Zn	65,4
Iridium	Ir	193,0	Ruthenium	Ru	101,7	Zinn	Sn	119,0
Jod	J	126,97	Samarium	Sa	150,3	Zirkonium	Zr	90,6

Faktoren zur Berechnung der gesuchten Substanz.

Die nachstehenden Faktoren sind auf Grund der vorstehenden neuen Atomgewichtszahlen neu berechnet worden. Sie zeigen gegen die früheren entweder keine oder durchweg nur Unterschiede in den 3. Dezimalen von 0,001—0,002. Für diese Art Berechnung hat es daher in den meisten Fällen wenig — in einzelnen Fällen allerdings mehr — Einfluß auf das Analysen-Ergebnis, ob man H = 1, O = 16,00, oder O = 15,96, oder O = 15,88 setzt; die wirklichen Analysenfehler sind durchweg viel größer, als die durch Berechnung mit den nur wenig abweichenden Faktoren bedingten Unrichtigkeiten.

Das ist jedoch kein Grund, die jetzigen richtigeren, wenn auch von den früheren nur wenig abweichenden Faktoren nicht anzuwenden; auch ist von verschiedenen Vereinen bezw. Verbänden praktischer Chemiker die vorstehende Atomgewichts-Tabelle nunmehr vereinbart worden. Sollte letztere im vorstehenden Text an einzelnen Stellen noch keine Anwendung gefunden haben, so wolle man die richtigeren Zahlen aus nachstehender Tabelle entnehmen.

---

[1]) Vergl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1906, **39**, 6, Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, **19**, 57 und Chem.-Ztg. 1906, **30**, 3.

[2]) Denjenigen Chemikern (Lehrern), die es vorziehen, für den ersten Unterricht in der Chemie von Wasserstoff als Einheit auszugehen, bleibt dieses auch fernerhin unbenommen. Man wird sich für den Zweck doch bei der Ableitung der Atomgewichte stets abgerundeter Zahlen bedienen und ist es hierfür gleichgültig, ob diese sich auf Wasserstoff oder Sauerstoff als Einheit beziehen.

Gesucht	Gefunden	Faktor
Äpfelsäure — $C_4H_6O_5$	Äpfelsaures Calcium — $CaC_4H_4O_5$	0,7787
„ — „	Schwefelsäure — SO_3	1,6743
„ — „	„ — H_2SO_4	1,3667
Aluminium — 2 Al	Tonerde — Al_2O_3	0,5303
Ammoniak — $2NH_3$	Ammoniumplatinchlorid — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0,0769
„ — „	Schwefelsäure — SO_3	0,4263
„ — NH_3	Chlorammonium — NH_4Cl	0,3188
„ — „	Stickstoff — N	1,2168
Ammoniumoxyd — $(NH_4)_2O$	Ammoniumplatinchlorid — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0,1175
Antimon — 2 Sb	Antimontrisulfid — Sb_2S_3	0,7142
„ — „	Antimonpentasulfid — Sb_2S_5	0,5997
Arsen — 2 As	Arsentrisulfid — As_2S_3	0,6093
„ — „	Pyroarsensaures Magnesium — $Mg_2As_2O_7$	0,4827
Arsenige Säure — As_2O_3	Arsentrisulfid — As_2S_3	0,8043
„ „ — „	Pyroarsensaures Magnesium — $Mg_2As_2O_7$	0,6372
Baryt — BaO	Kohlensäure — CO_2	3,4863
„ — „	Baryumkarbonat — $BaCO_4$	0,7771
„ — „	Baryumsulfat — $BaSO_4$	0,6571
„ — „	Baryumchromat — $BaCrO_4$	0,6051
Blei — Pb	Bleisulfid — PbS	0,8658
„ — „	Bleisulfat — $PbSO_4$	0,6829
Bleioxyd — PbO	Bleisulfid — PbS	0,9328
„ — „	Bleisulfat — $PbSO_4$	0,7357
Brom — Br	Bromsilber — AgBr	0,4256
Calcium — Ca	Calciumoxyd — CaO	0,7148
„ — „	Calciumsulfat — $CaSO_4$	0,2945
Calciumkarbonat — $CaCO_3$	Calciumoxyd — CaO	1,7843
„ „ — „	Calciumsulfat — $CaSO_4$	0,7351
„ „ — „	Kohlensäure — CO_2	2,2750
Calciumoxyd — CaO	Calciumkarbonat — $CaCO_3$	0,5604
„ — „	Calciumsulfat — $CaSO_4$	0,4120
„ — „	Kohlensäure — CO_2	1,2750
Calciumsulfat — $CaSO_4$	Calciumkarbonat — $CaCO_3$	1,3602
„ — „	Calciumoxyd — CaO	2,4271
„ — „	Schwefelsäure — SO_3	1,7007
Chlor — Cl	Chlorsilber — AgCl	0,2472
„ — „	Silber — Ag	0,3284
Dextrose (Glukose) — $C_6H_{12}O_6$	Kupfer — Cu (s. Tab. IV, S. 986)	
„ — „	Kupferoxyd — CuO (s. Tab. V b, S. 989)	
„ — „	Alkohol — $2C_2H_6O$	1,9555[1]
„ — „	Kohlensäure — $2CO_2$	2,0465[1]
Dextrin — $nC_6H_{10}O_5$	Kupfer — Cu (s. Tab. VII, S. 992)	
Eisen — Fe	Eisenoxydul — FeO	0,7775
„ — 2 Fe	Eisenoxyd — Fe_2O_3	0,6996
„ — Fe	Eisenammoniumsulfat — $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O$	0,1425
Eisenoxyd — Fe_2O_3	Eisenoxydul — 2 FeO	1,1113
„ — „	Eisenammoniumsulfat — $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O$	0,2037

[1]) Richtiger für Alkohol 2,057, für Kohlensäure 2,153, da nur etwa 95 % der Glukose zu Alkohol und Kohlensäure vergären.

Gesucht	Gefunden	Faktor
Eisenoxyd — Fe_2O_3	Ferriphosphat — $Fe_2(PO_4)_2$	0.5295
Eisenoxydul — $2FeO$	Eisenoxyd — Fe_2O_3	0.8999
„ — „	Eisenammoniumsulfat — $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O$	0.1813
Essigsäure — $2C_2H_4O_2$	Schwefelsäure — SO_3	1.4997 (rund 1,500)
„ — $C_2H_4O_2$	1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure (oder -Alkali)	0.0060
„ — $2C_2H_4O_2$	Kohlensäure — CO_2	2.7287[1]
„ — „	Kohlensaurer Kalk — $CaCO_3$	1.1994
Furfurol — $C_5H_4O_2$	Furfurolphloroglucid — (vergl. S. 244 und Tab. Xa, S. 1002)	
Glukose — vergl. Dextrose		
Humus — ?	Kohlensäure[2]) — CO_2	0.4719
„ — ?	Kohlenstoff[2]) — C	1.7241
Invertzucker — vergl. Tab. Va und Vb. S. 988 und 989		
Jod — J	Jodsilber — AgJ	0.5405
„ — 2J	Jodpalladium — PdJ_2	0.7045
Kali — K_2O	Chlorkalium — 2KCl	0.6320
„ — „	Kaliumplatinchlorid — $(KCl)_2PtCl_4$	0.1941
„ — „	Platin — Pt	0.4841
„ — „	Überchlorsaures Kali — $2KClO_4$	0.3402
„ — „	Kohlensäure — CO_2	2.1432
„ — „	Schwefelsäure — SO_3	1.1779
„ — „	Kaliumsulfat — K_2SO_4	0.5408
Kalium — K_2	Kali — K_2O	0.8303
Kaliumchlorid — 2KCl	Kaliumplatinchlorid — $(KCl)_2PtCl_4$	0.3071[3])
„ — „	Platin — Pt	0.7660
„ — KCl	Überchlorsaures Kali — $KClO_4$	0.5382
Kaliumkarbonat — K_2CO_3	Kohlensäure — CO_2	3.1432
„ „ — „	Schwefelsäure — SO_3	1.7275
Kohlenstoff — C	Kohlensäure — CO_2	0.2727
Kohlensäure — CO_2	Calciumkarbonat — $CaCO_3$	0.4396
„ — „	Kalk — CaO	0.7843
„ — „	Baryumkarbonat — $BaCO_3$	0.2229
„ — „	Baryumsulfat — $BaSO_4$	0.1884
Kupfer — Cu	Kupferoxyd — CuO	0.7990[4])
„ — 2Cu	Kupfersulfür — Cu_2S	0.7987
Laktose — vergl. Milchzucker		
Lithiumoxyd — Li_2O	Lithiumchlorid — 2LiCl	0.3538
„ — „	Lithiumsulfat — Li_2SO_4	0.2730
„ — $3Li_2O$	Lithiumphosphat — $2Li_3PO_4$	0.3884
Lithium — 2Li	Lithiumoxyd — Li_2O	0.4677
Magnesia — 2MgO	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	0.3624
„ — MgO	Magnesiumsulfat — $MgSO_4$	0.3351
Magnesiumkarbonat — $MgCO_3$	Kohlensäure — CO_2	1.9173
„ „ — $2MgCO_3$	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	0.7576
Maltose	Kupfer — Cu (s. Tab. VI. S. 991)	
Manganhyperoxyd — MnO_2	2 Mol. Eisenammoniumsulfat — $2[(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O]$	0.1109

[1]) S. 700, Zeile 11 von unten steht durch einen Druckfehler irrig 2,778 als Faktor.
[2]) Unter der Annahme, daß der Humus 58 % Kohlenstoff enthält.
[3]) S. 30, Zeile 23 von oben steht als Druckfehler 0,306.
[4]) Vergl. auch Tab. III S. 984.

Gesucht	Gefunden	Faktor
Manganhyperoxyd — MnO_2	Kohlensäure — $2CO_2$	0,9886
Manganoxyd — $1^1/_2 Mn_2O_3$	Manganoxyduloxyd — Mn_3O_4	1,0349
Manganoxydul — $3(MnO)$	„ „ — „	0,9301
Methylpentosane — $C_5H_7(CH_3)O_4$ vergl.	S. 1056 und Tab. X b S. 1007	
Milchsäure — $2C_3H_6O_3$	Schwefelsäure — SO_3	2,2483
„ — $C_3H_6O_3$	1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure (oder -Alkali)	0,0090
Milchzucker — $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	Kupfer — Cu (s. Tab. VIII, S. 994)	
Natron — Na_2O	Chlornatrium — $2NaCl$	0,5307
„ — „	Natriumkarbonat — Na_2CO_3	0,5854
„ — „	Natriumnitrat — $2NaNO_3$	0,3643
„ — „	Natriumsulfat — Na_2SO_4	0,4368
Natrium — Na	Chlornatrium — NaCl	0,3940
Natriumkarbonat — Na_2CO_3	Kohlensäure — CO_2	2,4114
„ „ — „	Schwefelsäure — SO_3	1,3252
Pentosane — $C_5H_8O_4$	Furfurol — $C_5H_4O_2$ (S. 245 u. Tab. X a, S. 1002)	
Pentosen — $C_5H_{10}O_5$	Furfurol — $C_5H_4O_2$ (S. 245 u. Tab. X a, S. 1002)	
Phosphorsäure — P_2O_5	Ferriphosphat — $Fe_2(PO_4)_2$	0,4705
„ „ — „	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	0,6376
„ „ — „	Phosphorsaures Calcium — $Ca_3(PO_4)_2$	0,4576
Phosphorsaures Calcium, 3-basisch — $Ca_3(PO_4)_2$	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	1,3932
Phosphorsaures Calcium, 3-basisch — $Ca_3(PO_4)_2$	Phosphorsäure — P_2O_5	2,1852
Proteinstoffe	Stickstoff — N (vergl. S. 209) im Mittel	6,2500
Quecksilber — Hg	Schwefelquecksilber — HgS	0,8618
„ — 2Hg	Quecksilberchlorür — Hg_2Cl_2	0,8494
Saccharose (Rohrzucker) — $C_{12}H_{22}O_{11}$	Invertzucker $\times$ 0,95 (s. Tab. Va, S. 988)	
Salpetersäure — N_2O_5	Ammoniak — $2NH_3$	3,1669
„ — „	Schwefelsäure — SO_3	1,3500
„ — „	Stickstoff — 2N	3,8490
Salzsäure — 2HCl	Kohlensäure — CO_2	0,8286
„ — 2HCl	Schwefelsäure — SO_3	0,9108
„ — HCl	Chlorsilber — AgCl	0,2543
Schwefel — S	Baryumsulfat — $BaSO_4$	0,1373
Schwefelsäure — SO_3	„ — „	0,3429
Schweflige Säure — SO_2	„ — „	0,2744
Senföl — C_3H_5 . CNS	„ — „	0,4289
Silber — Ag	Chlorsilber — AgCl	0,7528
Stärke — $nC_6H_{10}O_5$	Kupfer Cu (s. Tab. VII, S. 992)	
Stickstoff — N	Ammoniak — NH_3	0,8228
„ — 2N	Ammoniumplatinchlorid — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0,0633
Strontium — Sr	Strontiumkarbonat — $SrCO_3$	0,5935
„ — „	Strontiumsulfat — $SrSO_4$	0,4769
Strontiumkarbonat — $SrCO_3$	Strontiumsulfat — $SrSO_4$	0,8037
„ „ — „	Strontiumnitrat — $Sr(NO_3)_2$	0,6973
Strontiumoxyd — SrO	Strontiumkarbonat — $SrCO_3$	0,7019
„ „ — „	Strontiumsulfat — $SrSO_4$	0,5641
Traubenzucker — $C_6H_{12}O_6$	Kupfer — Cu (s. Tab. IV, S. 986)	
Wasserstoff — 2H	Wasser — H_2O	0,1119
Weinsteinsäure — $C_4H_6O_6$	Schwefelsäure — SO_3	1,8742

Gesucht	Gefunden	Faktor
Weinstein — $C_4H_4O_6 . HK$	Schwefelsäure — SO_3	2,3506
Wismutoxyd — Bi_2O_3	Wismutoxychlorid — $2 BiClO$	0,8944
" — "	Bismutylbichromat — $(BiO)_2Cr_2O_7$	0,6990
Wismut — $2 Bi$	Wismutoxyd — Bi_2O_3	0,8968
Zink — Zn	Zinkoxyd — ZnO	0,8034
" — "	Schwefelzink — ZnS	0,6710
Zinkoxyd — ZnO	" — "	0,8352
Zinn — Sn	Zinnoxyd — SnO_2	0,7881
Zitronensäure — $2 C_6H_8O_5$	Schwefelsäure — $3 SO_3$	1,5993

Nachträge.

Berichtigungen und Ergänzungen.

Seite 30 Zeile 23 von oben muß es 0,307 statt 0,306 heißen.

Zu Seite 16 unter b. A. Stutzer und R. Hartleb[1]) empfehlen, den Gehalt der Böden an Calcium- und Magnesiumkarbonat statt durch Auskochen mit Ammoniumnitrat durch Destillation mit Ammoniumchlorid — 5 g des letzteren auf je 0,5 g $CaCO_3$ — zu bestimmen, indem das durch Umsetzung gebildete flüchtige Ammoniumkarbonat in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und aus der Menge desselben die Menge Calciumkarbonat — das etwa in geringer Menge vorkommende Magnesiumkarbonat kann vernachlässigt werden — berechnet werden soll. Um das etwa vorhandene Ferrokarbonat unwirksam zu machen, soll der Boden vor der Destillation mit Ammoniumchlorid vorher einige Zeit mit Wasser gekocht werden. Vorhandenes Eisenoxyd soll nicht schaden. Wir haben indes gefunden, daß sowohl frisch gefälltes wie scharf (bei 200°) getrocknetes Ferrihydroxyd durch Kochen mit Chlorammonium Ammoniak entbindet.

Seite 113. Überschrift Zement und Wasserkalk statt Zement oder Wasserkalk.

Seite 92 unten. „Auf je 1 ha Fläche bis zu 20 cm Tiefe sind vorhanden“ muß es heißen[2]):

Oberfläche, sog. Heidehumus	120 kg	Kali statt 100 kg,
Moostorf	1440 „	Stickstoff statt 1450 kg.

Zusatz zu Seite 195. Zur schnelleren Entfernung der letzten Reste Kohle aus der Asche hat man statt des aus Wasserstoffsuperoxyd hergestellten Sauerstoffs auch das Wasserstoffsuperoxyd selbst empfohlen (vergl. S. 911, Anm. 2). Die verkohlte Asche wird mit Wasserstoffsuperoxyd durchfeuchtet, auf dem Wasserbade getrocknet und dann weiter verbrannt. Hierbei kann nicht genug betont werden, daß selbstverständlich nur chemisch-reines Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden darf. Die gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyde des Handels enthalten fast stets größere Mengen Chloride und Sulfate (von Aluminium und anderen Basen); das zu verwendende Wasserstoffsuperoxyd muß daher stets vorher auf Reinheit untersucht werden.

Zusatz zu Seite 245, „Bestimmung der Pentosane“. Bestimmung der Methylpentosane. Die Methylpentosane liefern bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfurol, und dieses wird ebenso wie das Furfurol durch Phlorogluzin quantitativ gefällt. Das Methylfurfurolphlorogluzid unterscheidet sich aber dadurch von dem Furfurolphlorogluzid, daß es nach Votoceck in Alkohol löslich, das Furfurolphlorogluzid dagegen unlöslich oder doch sehr schwer löslich ist. B. Tollens und W. B. Ellet[3]) bestimmen daher die Gesamtmenge Phlorogluzid durch Sammeln in einem Goochschen Tiegel, trocknen und wägen. Die Tiegel werden dann in kleine Becherchen gesetzt, in die Tiegel 15—20 ccm Alkohol von 95° Tr. gegossen, die Bechergläser auf einem Wasserbade ungefähr 10 Minuten auf etwa 60° erwärmt, die Tiegel alsdann auf eine Saugvorrichtung gebracht und wird der Inhalt mittels dieser abgesaugt. Bei Anwesenheit von Methylfurfurolphlorogluzid ist die alkoholische Lösung bräunlich gefärbt. Der Tiegel wird nach dem Absaugen des Inhalts wieder

---

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1899, 448.

[2]) Auf diese Druckfehler hat mich Herr Dr. Zielstorff in Insterburg freundlichst aufmerksam gemacht.

[3]) Journal für Landwirtschaft 1905, **53**, 13.

in das Bechergläschen zurückgebracht und die Behandlung mit Alkohol 2—3-mal, d. h. so lange wiederholt, bis derselbe farblos abfließt; darauf wird der Tiegel 2 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet, gewogen, zur Veraschung geglüht und wieder gewogen. Die Differenz zwischen den Gewichten vor und nach der Veraschung gibt die Menge Furfurolphlorogluzid, die Differenz zwischen den Gewichten des Tiegels vor und nach der Behandlung mit Alkohol die Menge des Methylfurfurolphlorogluzids. Aus der Menge Furfurolphlorogluzid berechnet man nach S. 244 oder auch nach Tabelle Xa S. 1002 die Menge Pentosen bezw. Pentosane, aus der Menge Methylfurfurolphlorogluzid (Ph) die Menge Methylpentose (vorläufig nur für Rhamnose angegeben) nach folgender Gleichung:

$$\text{Rhamnose} = \text{Ph} \,.\, 1{,}65 - \text{Ph}^2 \,.\, 1{,}84 + 0{,}010.$$

War z. B. die Differenz zwischen den Gewichten der Phlorogluzidmenge vor und nach Behandeln mit Alkohol 0,0766 g, so ist

$$\text{Rhamnose} = 0{,}0766 \,.\, 1{,}64 - 0{,}0766^2 \,.\, 1{,}84 + 0{,}010 = 0{,}12639 - 0{,}0108 + 0{,}010 = 0{,}1255 \text{ g.}$$

$$\text{Rhamnosan} = \text{Rhamnose} \,.\, 0{,}8.$$

Die Tabelle Xb S. 1007 macht diese Umrechnung bei Mengen von 0,010—0,140 g Phlorogluzid unnötig.

Zusatz zu Seite 251. Bestimmung der Zellulose. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß durch die Behandlung der Rohfaser mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak noch nicht alle die Zellulose begleitenden Stoffe beseitigt werden. Nach Behandeln des Oxydationsrückstandes mit Kupferoxydammoniak verbleibt ein — durchweg geringer — Rückstand, der einen noch höheren Kohlenstoffgehalt als das Lignin besitzt und der Oxydation heftig widersteht. Dieser Körper möge Kutin genannt werden. Um auch ihn zu bestimmen, wird nach der Ausarbeitung von F. Murdfield im hiesigen Laboratorium der nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak verbleibende Rückstand (S. 251) samt Asbestfilter filtriert, 2 Stunden mit 75 ccm Kupferoxydammoniak[1]) unter öfterem Umrühren, zuletzt kurze Zeit bei ganz geringer Wärme auf dem Wasserbade behandelt und die Flüssigkeit durch einen Goochschen Tiegel mit schwacher Asbestlage[2]) filtriert. Die letzten Reste der ammoniakalischen Lösung werden unter Zufügung von etwas frischem Kupferoxydammoniak behufs Auswaschens abgesaugt, das Filtrat beiseite gestellt, der Rückstand im Tiegel dagegen unter Anwendung einer neuen Saugflasche genügend mit Wasser nachgewaschen, darauf bei 100—105° getrocknet, gewogen, dann geglüht und wieder gewogen. Der Glühverlust ergibt die Menge des nicht oxydierbaren, in Kupferoxydammoniak unlöslichen Teiles der Rohfaser. Das Filtrat von diesem Rückstande, d. h. die Lösung der Zellulose in Kupferoxydammoniak wird mit 300 ccm 80%-igem Alkohol versetzt und stark gerührt; hierdurch scheidet sich die Zellulose in großen Flocken quantitativ wieder aus. Sie wird in üblicher Weise im Goochschen (Porzellan-[3]) Tiegel gesammelt, zuerst mit warmer verdünnter Salzsäure,[4]) dann genügend mit Wasser, zuletzt

[1]) Für die Gewinnung dieses Reagenzes ist die vorherige Darstellung von Kupferoxydhydrat sehr lästig. Man kann dafür aber sehr gut das käufliche reine Kupferoxydhydrat (E. Merck) verwenden. Man löst dasselbe in 20—24%-igem Ammoniak bis zur Sättigung, was durch Eintragen eines Überschusses in das Ammoniak und durch öfteres Umschütteln erreicht wird, läßt absitzen und verwendet die überstehende Lösung direkt zur Lösung der Zellulose.

[2]) Wenn von der ersten Rohfaser-Filtration ziemlich viel Asbest in der Flüssigkeit vorhanden ist, kann man auch ohne eine zweite Asbestlage ein genügend dichtes Filter dadurch erhalten, daß man die Flüssigkeit umrührt und das erste Filtrat so oft zurückgibt, bis es völlig klar geworden ist.

[3]) Die S. 250 empfohlenen Reinnickel-Tiegel lassen sich unbeschadet der Genauigkeit der Analyse nur dann anwenden, wenn man stets gut brennende Teklu-Brenner zur Verfügung hat. Wo das nicht der Fall ist, kann man auch Goochsche Porzellantiegel anwenden, die in letzter Zeit in guter Haltbarkeit angefertigt werden.

[4]) Die letzten Reste Kupferoxyd lassen sich nur schwer aus der Zellulose entfernen. Das hat aber auf die quantitative Bestimmung keinen Einfluß, weil sie mit der verbleibenden Asche in Abzug gebracht werden.

mit Alkohol und Äther ausgewaschen, bei 100—105° getrocknet, gewogen und verascht. Der Unterschied zwischen dem Gewicht des Tiegelinhaltes vor und nach dem Glühen gibt die Menge Reinzellulose. Der Unterschied von Gesamt-Rohfaser minus (Zellulose + Kutin) ergibt die Menge des oxydierbaren Anteiles der Rohfaser, das sog. Lignin.

Anmerkung 1. Wir gewinnen auf diese Weise in der Futter- und Nahrungsmittelanalyse einen Ausdruck für zwei neue Bestandteile und gleichzeitig einen solchen für den Gehalt an Reinzellulose. Die Zerlegung der Rohfaser in diese drei Bestandteile ist aber für die Beurteilung der Futter- und Nahrungsmittel um so wichtiger, als sich herausgestellt hat, daß die Rohfaser bezw. organische Substanz überhaupt um so weniger ausgenutzt wird, je höher der Gehalt an Lignin + Kutin ist und umgekehrt.

Anmerkung 2. Der in Kupferoxydammoniak lösliche Teil des Oxydationsrückstandes färbt sich zwar in allen Fällen mit Zinkchloridjodlösung violett, ohne daß sich darin mikroskopisch noch andere Bestandteile erkennen lassen. Er hat aber nicht in allen Fällen (z. B. nicht bei Weizen und Roggen bezw. deren Kleien) die Elementarzusammensetzung der wahren Zellulose, sondern einen höheren Kohlenstoffgehalt als letztere verlangt. Das hat, wie F. Murdfield im hiesigen Laboratorium nachgewiesen hat, seinen Grund darin, daß die auch in Kupferoxydammoniak lösliche Zellulose noch Methyl- bezw. Methoxyl- oder Acetyl-Gruppen enthält, die in dem Lignin in größerer Menge vorhanden sind. Das wird aber nicht hindern, den in Kupferoxydammoniak löslichen Anteil einstweilen als Reinzellulose zu bezeichnen und muß noch durch weitere Untersuchungen festgestellt werden, ob außer Roggen und Weizen noch andere Futter- und Nahrungsmittel Reinzellulosen mit Methyl- bezw. Methoxyl- oder Acetyl-Gruppen liefern.

Zusatz zu S. 268, „Fettbestimmung in Ölsamen". Herr Prof. Dr. G. Loges-Pommritz macht darauf aufmerksam, daß das S. 268 angegebene Verfahren zur Fettbestimmung nicht in allen Fällen ausreicht; er schlägt folgendes Verfahren vor:

2—4 g (je nach der Fettmenge) der gröblich vorzerkleinerten oder (bei ganz kleinen Samen) unzerkleinerten Substanz werden mit der 5—10-fachen Menge scharfen Sandes in der Reibschale zerrieben, in eine Papier- oder Aluminiumhülse gegeben und hierin, nachdem der zur Reinigung der Reibschale verwendete Äther in dieselbe gebracht ist, 10 Stunden im Soxhlet-Apparat ausgezogen. Darauf wird der getrocknete Hülseninhalt noch einmal ganz scharf zerrieben und noch weitere 10 Stunden ausgezogen. Man muß sich aber auch dann noch stets unter Vorlage eines neuen Kölbchens davon überzeugen, ob alles Fett ausgezogen ist. Die Ausziehung kann erst als beendet angesehen werden, wenn die Gewichtszunahme des zuletzt vorgelegten Kölbchens nicht mehr als 3—4 mg beträgt.

Seite 700 Zeile 11 von unten muß es 2,7287 statt 2,778 heißen.

Sachregister.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

N.

O.

Q.

R.

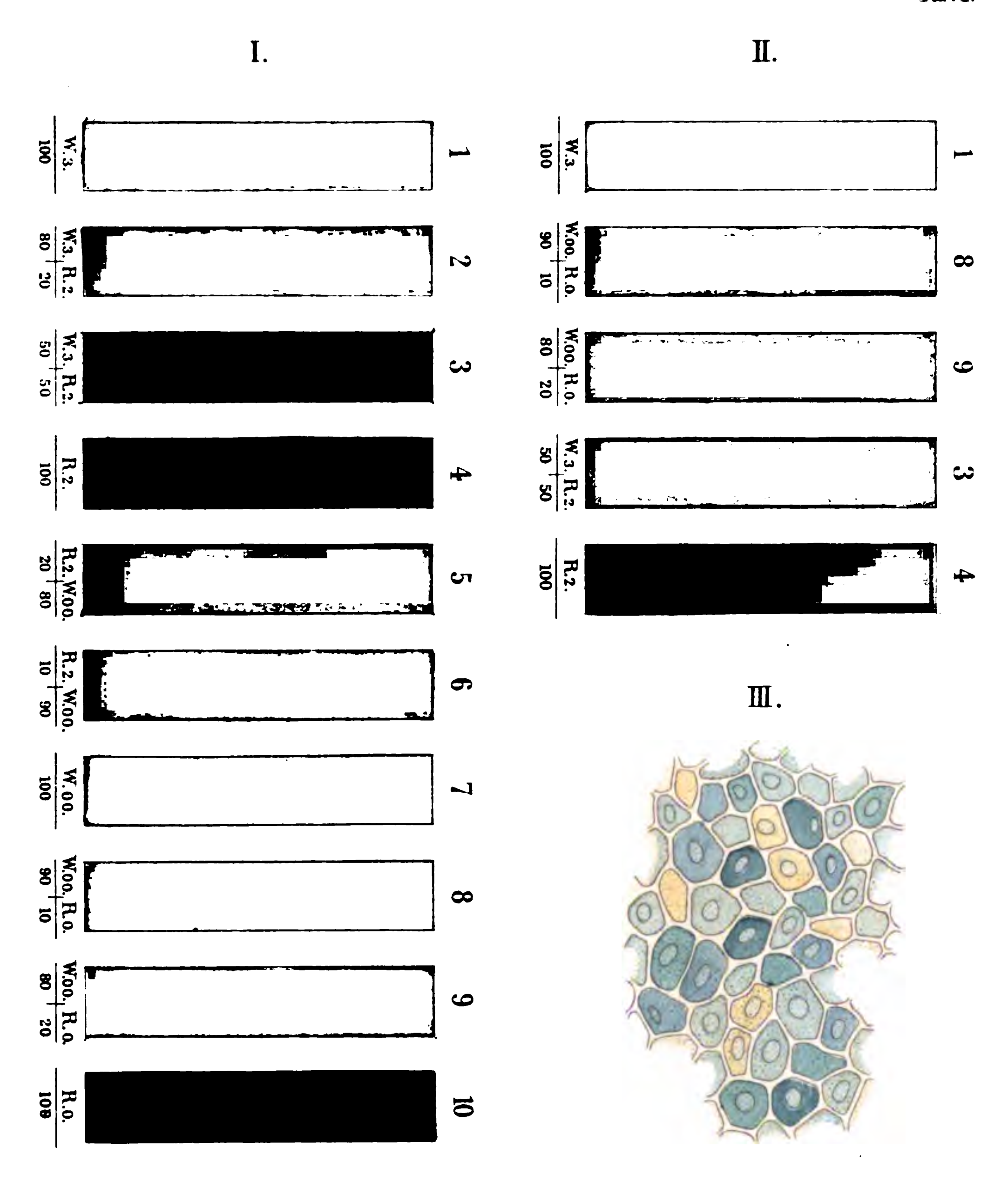
S.

T.

X.

Z.

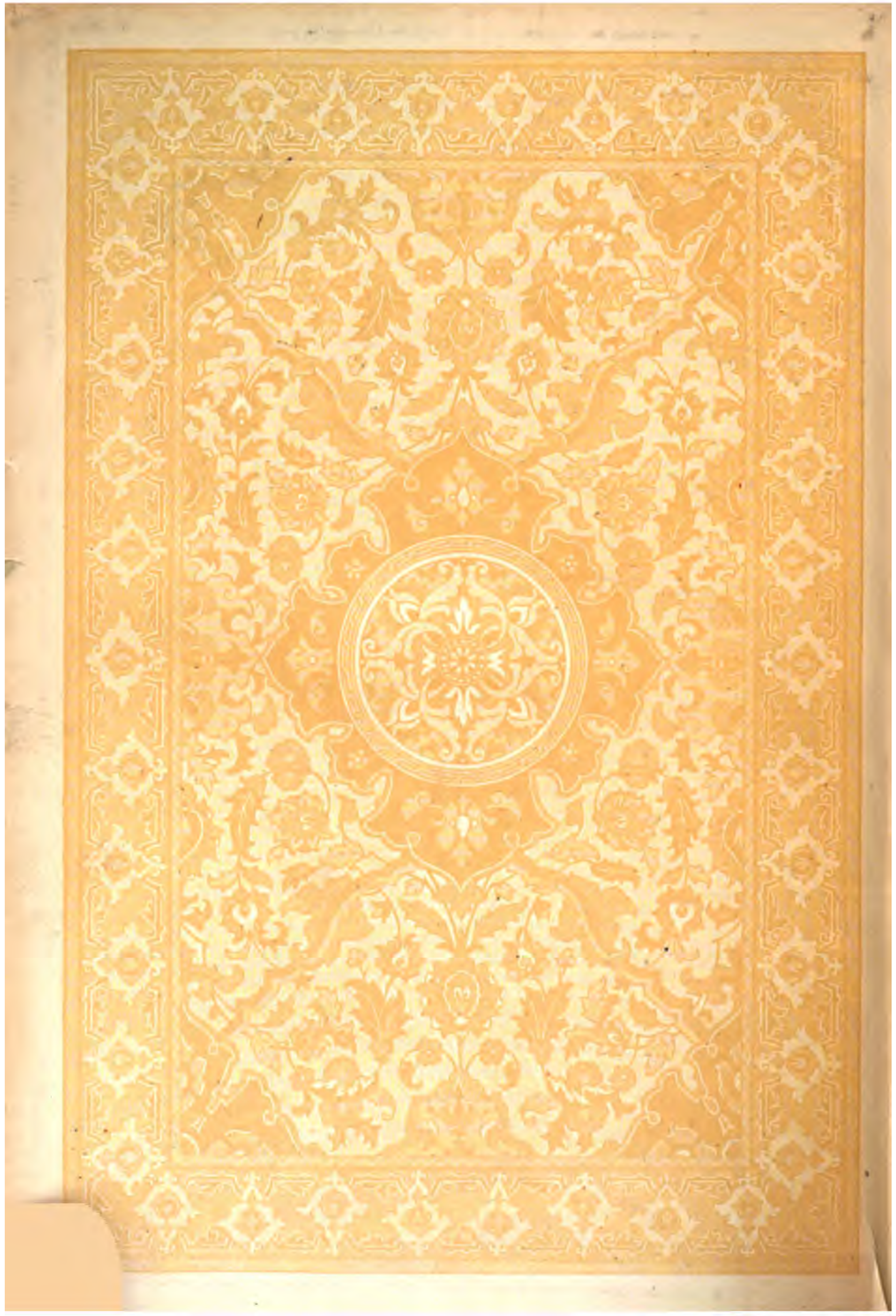
Druck von Fr. Stollberg, Merseburg.

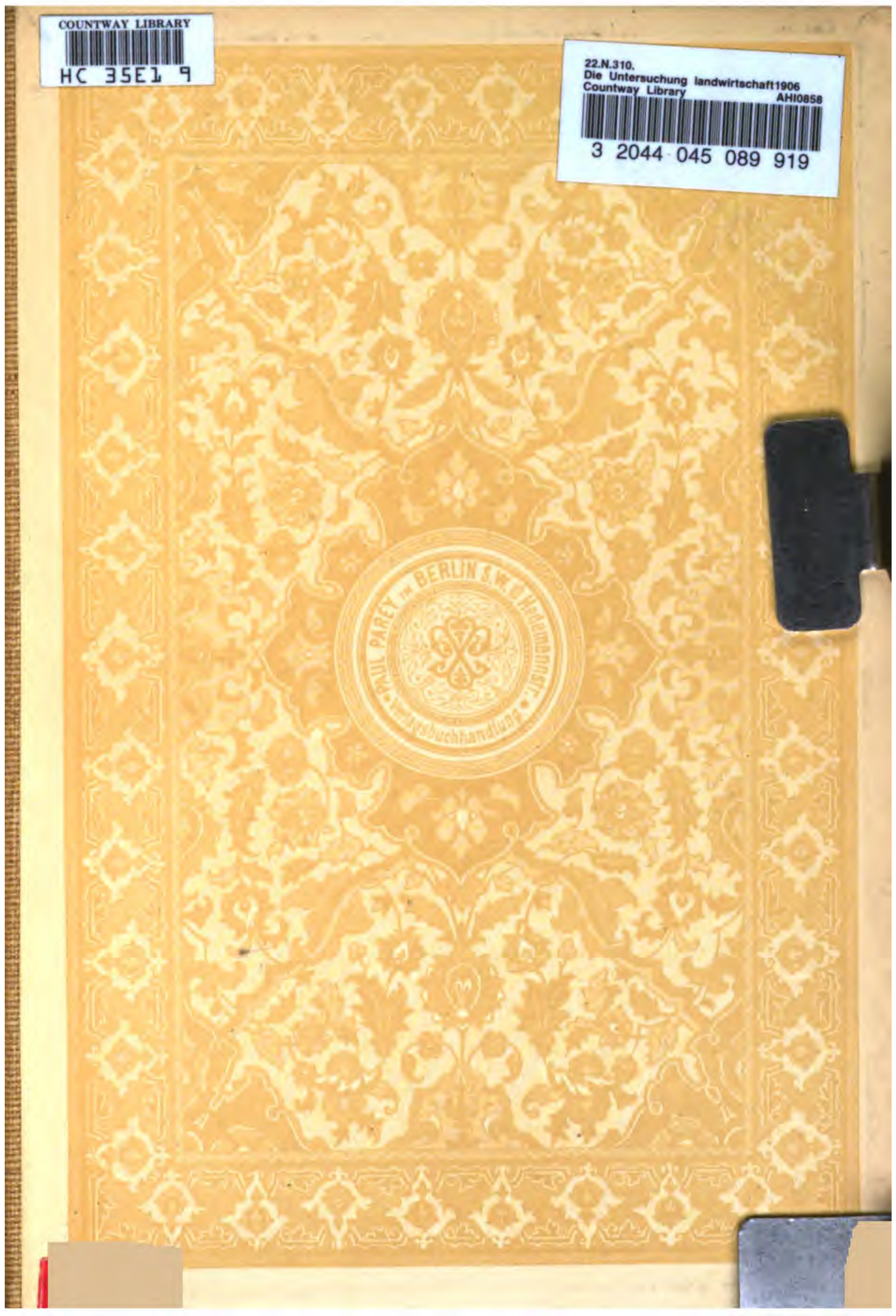


Paul et Franz Benecke pinxerunt.

Geogr. lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Verlag von Paul Parey in Berlin S.W.




PAUL PAREY IN BERLIN S.W. 11 Hedemannstr.
Verlagsbuchhandlung

